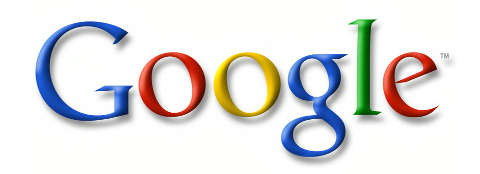
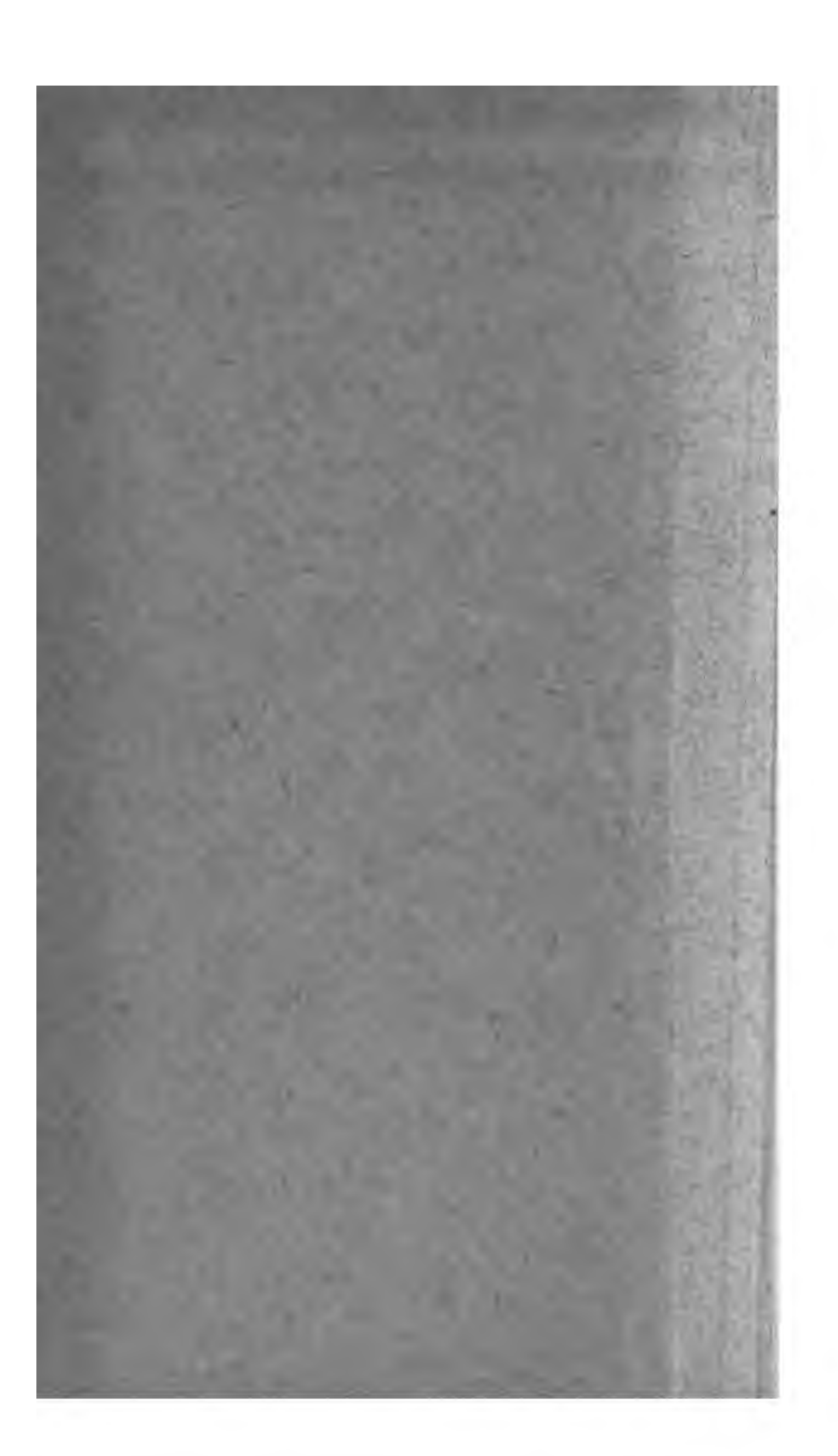






Journal

Pka





JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE ZU BERLIN.

JAHRGANG 1842.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE ZU BERLIN.

SIEBEN UND ZWANZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ARTUS, HERMANN, HOCHSTETTER, LEHMANN, NASSE, SCHEERER VOGEL jun., WERTHER

LEIPZIG 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des sieben und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und Achtes Heft.

I.

Ueber die Verbindungen des Chlors mit den Basen.

Von

GAY-LUSSAC.

(Compt. rend. Juin 1842. p. 927.)

Der grössere Theil der Chemiker hatte die Ansicht von Berthollet angenommen, dass das Chlor, wenn es in eine alkalische Auflösung tritt, sich direct mit der Basis verbindet und ein Chlorür des Oxyds bildet, das sich so lange als solches erhält, bis die Unlöslichkeit, welche durch die Sättigung der Basis und eine genügende Concentration der Flüssigkeit thätig wird, die Theilung in Metallchlorür und chlorsaures Salz bedingt.

Berzelius erschütterte diese Meinung zuerst, indem er zeigte, dass eine Auflösung von kohlensaurem Kali, gesättigt mit Chlorkalium, in welche man einen Chlorstrom leitet, bald, ohne das geringste Auftreten von Sauerstoff, Chlorkalium absetzt, welches er für neu gebildet hält. Dieses Resultat würde wirklich zu beweisen scheinen, dass in derselben Zeit, da sich das Chlorkalium niederschlägt, eine oxydirte Verbindung sich bilden müsse, welche in der Auflösung bleibe; allein man kann fragen, ob nicht die Bildung von Chlorkalium vielmehr einer Störung der Löslichkeitsverhältnisse zuzuschreiben sei, welche durch das Hinzutreten des Chlors zu der Auflösung bewirkt werde, als der Bildung einer neuen Menge dieses Salzes. Wenigstens ist es gewiss, dass der Versuch von Berzelius, so interessant er auch ist, nicht entscheidend genug ist, um zu

beweisen, dass das in eine Kaliauflösung geleitete Chlor nic eine directe Verbindung mit dieser Basis, sondern vielmehr zu gleich Chlorkalium und ein Kalisalz bilde, welches letztere v chlorsaurem Kali verschieden ist, da es eine sehr energis entfärbende Kraft besitzt.

Man verdankt dem Hrn. Soubeiran zwei Versuche, we che des Hrn. Berzelius Theorie unterstützen und sehr wah scheinlich machen *).

Dieser geschickte Chemiker zersetzte eine Auflösung v Chlorkalk durch kohlensaures Ammoniak und erhielt eine en färbende Flüssigkeit, welche, wenn sie nicht allzu concentri ist, sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Zerse zung erhält. Da nun eine Auflösung von Chlor und Amm niak sich unter denselben Umständen augenblicklich zersetz so muss es ziemlich wahrscheinlich erscheinen, dass in de Chlorür des Ammoniaks und eben so in dem Chlorür des Ka kes, wodurch man es hervorgebracht hat, das Chlor weder m Kalk noch mit Ammoniak verbunden ist, und dass es darin i Zustande einer besondern Säure, einer wahren Chlorsäure, sic befinde **).

Der andere Versuch des Hrn. Soubeiran ist viel ent scheidender. Er dampfte eine Auflösung von Chlornatron i luftleeren Raume bei niedriger Temperatur ein und erhielt Kry stalle von Kochsalz und einen Rückstand, der, mit Wasser ve dünnt, bis zum ursprünglichen Volumen der Flüssigkeit gebrac wurde und entschieden die entfärbende Kraft derselben be halten hatte.

Demzufolge muss dieser bleichende Rückstand die gan Sauerstoffmenge des Natrons, das in Kochsalz verwandelt is enthalten, und dieser Sauerstoff muss nach allen Analogien m Chlor, nicht aber mit Natron verbunden sein.

Es war mithin sehr wahrscheinlich geworden, dass in de Augenblicke, wo das Chlor sich mit einer Sauerstoffbasis ve bindet, sich eine Sauerstoffverbindung des Chlors bilde. Ab

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XLVIII. p. 113.*

**) Man könnte jedoch mit Recht bemerken, dass, obgleich d Ammoniak bei der unmittelbaren Berührung mit Chlor zersetzt wir daraus noch nicht folgt, dass dasselbe bei dem Versuche des Hr Soubeiran stattfinden müsse; die Umstände sind nicht mehr durc aus dieselben.

was war die Natur derselben? Denn weder Berzelius's noch Soubeiran's Versuch lehrt irgend etwas hierüber.

Berzelius war geneigt, anzunehmen, dass diese Sauerstoffverbindung des Chlors diejenige sei, welche Graf Stadion entdeckt hat und welche nach den Versuchen von H. Davy und mir die Formel Cl_2O_4 erhalten hat; aber der berühmte Chemiker, von dem Gedanken ausgehend, dass die Oxydationsreihe des Chlors 1, 3, 5, 7 sein müsse, erhob Zweifel über diese Formel und nahm die Formel Cl_2O_3 an; Soubeiran, einer so gewichtigen Meinung nachgebend, hat gleichfalls dieselbe Formel angenommen. Wenn nun auch die vom Grafen Stadion entdeckte Chlor- und Sauerstoffverbindung Cl_2O_3 statt Cl_2O_4 war, so blieb doch nichtsdestoweniger immer das Auftreten derselben in den Chlorüren der Oxyde, ja selbst ihre Zusammensetzung noch nachzuweisen, welche später durch theoretische Analogien in Zweifel gesetzt wurde.

So war der Stand der Frage, als Hr. Balard seine schönen Untersuchungen über die Natur der bleichenden Chlorverbindungen (*Ann. de chim. et de phys. LVII. 225*) *) bekannt machte.

Dieser Chemiker behandelte rothes, in Wasser zertheiltes Quecksilberoxyd mit Chlor und erhielt eine besondere Säure, aus gleichen Aequivalenten Chlor und Sauerstoff gebildet, welcher er den Namen *unterchlorige Säure* gab, in Folge der Analogie, welche er mit der unterschwefligen Säure zu entdecken glaubte. Das Chlor wird vom Quecksilberoxyd mit grosser Energie absorbirt; es bildet sich nach Balard unterchlorigsaures Quecksilber und ein Oxychlorür des Quecksilbers; erhitzt man dann, so trennt sich die unterchlorige Säure vom Quecksilberoxyd und verflüchtigt sich mit dem Wasser. Es gelang nun Balard, sie davon zu trennen und in Gasgestalt aufzufangen, und zwar durch salpetersauren Kalk, der das Wasser aufnimmt.

Diese merkwürdige Verbindung hat dieselbe Farbe wie Chlor, nur ein wenig dunkler. Der Geruch, obgleich an einen schwachen Chlorgeruch erinnernd, ist doch ganz eigenthümlich. Sie ist wenig beständig und zersetzt sich in wenigen Minuten am Sonnenlichte ohne Detonation. Das Wasser löst wenigstens das Hundertfache seines Volumens auf, und diese Lösung ist selbst

*) D. Journ. IV. 153.

farblos und ausgezeichnet entfärbend. Diese Säure entwickelt mit Aufbrausen Kohlensäure aus den Carbonaten, ja vertreibt sogar die Essigsäure und bildet mit den Alkalien entfärbende Verbindungen, welche alle Eigenschaften derjenigen haben, die man mit dem Chlor erhält. Ihre Einwirkung auf die Körper gehört zu den allerkräftigsten, und sowohl durch ihre leichte Zersetzbarkeit, als durch die eigenthümliche Verwandtschaft jedes ihrer Elemente, des Chlors und des Sauerstoffes, übertrifft sie sogar die Salpetersäure durch die Stärke ihrer Einwirkung.

Eben so oxydirt sie Brom und Jod und verwandelt Selen augenblicklich in Selensäure. Endlich erkannte noch Hr. Balard, dass sie aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff gebildet wird, und dass eben so, wie bei dem Wasser, die Condensation $1/3$ des ganzen Volumens ihrer Elemente beträgt.

Diese Eigenschaften der unterchlorigen Säure können über ihre Natur als neue eigenthümliche Verbindung nicht den geringsten Zweifel übrig lassen; aber sind sie auch etwa beweisend genug nach den Umständen ihrer Bildung, um bestimmt zu entscheiden, dass sich diese Säure in dem Augenblicke der Verbindung des Chlors mit den Basen bildet?

Berzelius, der mehrere Bände der neuen Ausgabe seines *Lehrbuches der Chemie* nach den Untersuchungen von Balard herausgegeben hat, berichtet sie in einem Nachtrage im fünften Bande der deutschen Uebersetzung S. 440, ohne sie zu erörtern oder etwas daraus zu schliessen, ohne Zweifel in Erwartung neuer Aufklärungen, ehe er sich entscheide.

Hr. Martens, dem wir eine interessante Abhandlung über die Verbindungen des Chlors mit den Basen verdanken (*Ann. de chim. et de phys. LXI. 263*) *), erörtert zuerst die Versuche von Balard und bleibt doch nichtsdestoweniger bei der Meinung, dass die bleichenden Chlorüre directe Verbindungen des Chlors mit den Basen und keine unterchlorigsauren Salze seien.

Endlich hat noch neuerdings Hr. Millon (*Journ. de pharm. XXV. 595*) **) die Chlorüre der Oxyde angenommen und behauptet, dass das Chlor, welches sich mit den einfach oxydirten Basen

*) Dies. Journ. VIII. 265.

**) Ebendas. XVIII. 291 u. XXIII. 295.

verbindet, den Sauerstoff ersetze, den sie zur Superoxydation aufnehmen könnten, dass also das Kali, dessen Superoxyd 3 Aeq. Sauerstoff enthält, 2 Aeq. Chlor aufnehmen müsse und auch wirklich aufnehme, während das Natron nur 1 Aeq. aufnimmt, da das Superoxyd desselben nach den neuesten Untersuchungen, die er angestellt, nur 2 Aeq. Sauerstoff enthält.

Diese Theorie des Hrn. Millon ist nur eine Anwendung des allgemeinen Grundsatzes, dass die Körper von sehr nahestehenden Eigenschaften, wie Chlor und Sauerstoff, entsprechende Verbindungen in denselben Verhältnissen bilden und sich gegenseitig ganz oder theilweise ersetzen können; aber dieser Grundsatz tritt hier nicht in die Wirklichkeit und keine Thatsache leiht ihm hier einen Stützpunct.

Es wäre mithin ohne Interesse, sich länger dabei aufzuhalten, und ich muss mich beeilen, zu den Beobachtungen zu kommen, welche von mir selbst gemacht sind. Um dieselben zu rechtfertigen, muss ich es vorausschicken, dass Hr. Balard nur eine Aehrenlese übrig gelassen hat, und ich werde mich glücklich schätzen müssen, wenn es bei dem Versuche, den ich mir vorgenommen habe, mir gelingen sollte, die letzten Zweifel, die bei einigen Chemikern zurückgeblieben sind, zu heben, nämlich Zweifel über die wahre Natur dieser entfärbenden Verbindungen, welche das Chlor bildet, wenn es sich mit den Basen vereinigt.

Chlor wirkt, wie ich schon angeführt habe, auf das in Wasser zertheilte Quecksilberoxyd *) mit einer erstaunlichen Kraft. Wenn man passende Mengen anwendet, so bildet sich nur Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure, welche beide im Wasser aufgelöst bleiben. Mit einem Ueberschusse der Basis würde man auch Oxychlorür des Quecksilbers erhalten, aber das Chlor würde diess später eben so angreifen wie das Oxyd, und man würde dieselben Resultate erhalten.

Die Erklärung und Würdigung dieses Versuches lässt sich auf eben so einfache als genügende Weise bewerkstelligen. Man nimmt eine wässrige Auflösung des Chlors von bekannter

*) Statt des Quecksilberoxyds kann man die Rückstände vom schwefelsauren Quecksilberoxyd anwenden, die man so oft in den Laboratorien erhält.

Stärke und schüttet in kleinen Mengen fein in Wasser zertheiltes Quecksilberoxyd hinein *). Ein leichtes Umrühren lässt das Oxyd alsbald verschwinden; es entwickelt sich nichts und die Flüssigkeit wird vollkommen durchsichtig. Sobald sie leicht trübe und gelblich bleibt, durch einen kleinen Ueberschuss des Oxyds, das in Suspension bleibt, so lässt man sie durch Ruhe sich wieder klären. Prüft man sie nun mit dem Chlorometer, so findet man für sie dieselbe Stärke wie für die Chlorauflösung (wenn man nämlich auf die kleine, durch Zusatz des Oxyds bewirkte Volumenveränderung Rücksicht nimmt).

Ein gegebenes Volumen dieser Flüssigkeit, das man zu $^5/_6$ abdestillirt, giebt ein Product, das, wenn es durch Verdünnung mit Wasser wieder sein ursprüngliches Volumen erhält, genau dieselbe Stärke hat wie die Flüssigkeit vor der Destillation.

Endlich lässt die Mercurialflüssigkeit während der Destillation kein Oxyd fallen und der Rückstand ist sehr reines krystallisirbares Quecksilberchlorid. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich nun *zuerst*, dass die unterchlorige Säure, die aus der Einwirkung des Chlors auf Quecksilberoxyd entsteht, ganz frei in der Flüssigkeit bleibt, ohne mit diesem Oxyd eine Verbindung einzugehen, denn wenn diese stattgehabt hätte, so würde nothwendig die Destillation durch Zerstörung dieser Verbindung einen Niederschlag von Quecksilberoxyd bewirkt haben.

Zweitens dass, da sich Quecksilberchlorid bildete, ohne dass eine Entwickelung von Sauerstoff stattfand, die chlorhaltige Flüssigkeit den Sauerstoff, der das Aequivalent für das entstandene Chlorid bildet, aufgenommen haben muss.

Drittens dass, da die entfärbende Kraft trotz der Entfernung des Chlors keine Aenderung erlitt, der Verlust an Kraft, der aus dieser Entziehung entspringen müsste, vollkommen durch die entfärbende Kraft des aufgenommenen Sauerstoffes ersetzt worden sein muss.

Viertens endlich dass, da die unterchlorige Säure in der Flüssigkeit frei von aller Verbindung ist, sie die Menge des angewandten Chlors, weniger das im Quecksilberchlorid enthal-

---

*) Das Oxyd, welches man durch Zersetzung von Quecksilberchlorid mit Kali erhält, erfüllt sämmtliche Bedingungen.

tene, und die Sauerstoffmenge enthalten muss, welche das Metall beim Eingehen der neuen Verbindung entweichen liess.

Die Analyse der unterchlorigen Säure beschränkt sich daher auf die Kenntniss der Chlormenge vor der Sättigung mit Quecksilberoxyd und die Zersetzung des entstandenen Quecksilberchlorids durch ein Alkali, etwa Kali, wobei man das niedergeschlagene Oxyd sammelt.

Dieses Oxyd wird zugleich die Menge des entzogenen Chlors und des ersetzenden Sauerstoffes angeben. Folgendes sind die Ergebnisse eines Versuches:

Chlorlösung	265 Cb. C.
Stärke dieser Lösung	219,5° *).

$$265 \text{ Cb. C.} \times \frac{219{,}5^\circ}{100} = 581{,}7 \text{ Cb. C. Chlor.}$$

Quecksilberoxyd, gesammelt	2,855 Gr.,
dessen Sauerstoff dem Volumen nach	146 Cb. C.
dem entspricht 1 Vol. Chlor	292 —

Mithin wurden 581,7 Cb. C. Chlor angewandt; man findet mittelst des Sauerstoffes im Quecksilberoxyd davon wieder 292 Cb.C. oder beinahe die Hälfte, welche sich mit dem Quecksilberchlorid verbunden hatten. Die andere Hälfte des Chlors hat sich mit 146 Cb. C. Sauerstoff verbunden, welche fast genau einander als Aequivalente entsprechen. Es ist mithin deutlich, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Quecksilberoxyd das Chlor sich in 2 gleiche Theile theilt, deren einer sich mit dem Quecksilber verbindet, indessen der andere an den Sauerstoff tritt, um unterchlorige Säure zu bilden, welche also gleiche Aequivalente jedes ihrer Elemente enthält. Hr. Balard giebt ihr die Formel $Cl_4 O_2$, aber wir werden beweisen, dass dieselbe modificirt werden müsse.

Hr. Balard war im Stande, sich die unterchlorige Säure in gasförmigem Zustande zu verschaffen, indem er eine concentrirte Auflösung derselben mit trocknem salpetersaurem Kalk über Quecksilber brachte, aber dieses Verfahren, welches ich mehrmals wiederholt habe, gab mir nur sehr unvollkommene

---

*) Eine Auflösung zu 100° enthält genau ihr eigenes Volumen Chlor bei 0° und unter dem Drucke von 0,760 M.; bei 219,5° enthält sie 2,195 mal so viel.

Resultate, und wenn ich nach der gelben Farbe urtheile, welche dunkler ist als Chlor und von Hrn. Balard dieser gasförmigen unterchlorigen Säure als Eigenschaft zuertheilt wird, während die Säure, die ich durch ein abweichendes Verfahren mir darstelle, stets farblos ist, so kann er selbst die Säure auch nur sehr unrein erhalten haben.

Dieses sehr einfache Verfahren besteht darin, dass man trocknes Chlor und trocknes Quecksilberoxyd mit einander in Berührung bringt. Man füllt eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel von 100—150 Cb.C. Inhalt, deren Stöpsel an dem obern Drittel seines Umfangs ein wenig betalgt ist, mit Chlor, so dass die Flasche hermetisch geschlossen ist, ohne dass das Chlor oder die unterchlorige Säure den Talg angreifen kann. Ist die Flasche mit Chlor gefüllt, so nimmt man eine an einem Ende geschlossene Glasröhre, die in die Flasche hineingeht, und füllt dieselbe ungefähr bis auf 2 Drittel mit Quecksilberoxyd und das übrige Drittel mit feinem getrocknetem Sande, bringt sie, mit dem geschlossenen Ende nach unten, in die Flasche hinein, und nachdem man den Stöpsel aufgesetzt hat, schüttet man den Sand und das Quecksilberoxyd heraus. Nach einigen Secunden verschwindet die Farbe des Chlors und die Operation ist beendigt. Oeffnet man die Flasche unter Quecksilber, so füllt sie sich damit fast bis zur Hälfte; mit Wasser ist die Absorption sehr heftig und fast vollständig.

Ich habe verschiedene Versuche über die Volumenverminderung der Elemente der unterchlorigen Säure angestellt; da ich aber einige Schwierigkeiten antraf, die von der spätern Einwirkung des Ueberschusses an Quecksilberoxyd auf die Säure herrühren, einer Einwirkung, welche allmählig die Zersetzung derselben unter Ausscheidung von Sauerstoff bewirkt, so habe ich es für unnütz gehalten, mich bei Ueberwindung dieser Schwierigkeiten aufzuhalten, zumal da Hr. Balard eine Contraction erhalten hat, die der bei den Elementen des Wassers vor sich gehenden entspricht, und meine Resultate ganz ähnlich ausgefallen sind.

Hr. Balard schreibt, wie ich schon erwähnt habe, der gasförmigen unterchlorigen Säure eine intensivere gelbe Färbung zu als dem Chlor. Ich habe sie immer nur ganz

farblos gesehen, selbst in den wässrigen oder alkalischen Auflösungen, welche mehr als ihr 20faches Volumen enthielten.

Diese Säure ist sehr wenig beständig; im gasförmigen Zustande explodirt sie bisweilen bei gewöhnlicher Temperatur; im Wasser aufgelöst, hat sie grössere Beständigkeit, dennoch zersetzt sie sich auch hier freiwillig nach und nach. Das Sonnenlicht beschleunigt namentlich ihre Zersetzung, besonders wenn sie concentrirt ist; sie zerfällt in Chlor, Sauerstoff und Chlorsäure; die Lösung enthält auch ein wenig Chlorwasserstoffsäure, aber diese ist gewiss durch die spätere Einwirkung des frei gewordenen Chlors auf Wasser hervorgebracht.

Die unterchlorige Säure ist in Wasser sehr auflöslich. Ohne einen genauen Versuch darüber gemacht zu haben, glaube ich mit Hrn. Balard, dass es mehr als sein 100faches Volumen von derselben aufzulösen vermag.

Da ein gegebenes Volumen unterchlorige Säure ein gleiches Volumen Chlor und ein halbes Volumen Sauerstoff enthält und diese beiden Körper in der Säure genau dieselbe bleichende Kraft haben, so geht daraus hervor, dass die Stärke einer Auflösung von unterchloriger Säure seiner einen Hälfte nach dem Chlor, der andern Hälfte nach dem Sauerstoffe zugeschrieben werden muss.

Wenn also eine Auflösung die Stärke von 1100° hat, so würden davon 550° dem Chlor und 550° dem Sauerstoffe angehören, sie würde $5\frac{1}{2}$ mal ihr Volumen an unterchloriger Säure enthalten, oder das $5\frac{1}{2}$fache Volumen Chlor und das $2\frac{3}{4}$fache Volumen Sauerstoff.

Wenn man eine Lösung von unterchloriger Säure bei der Temperatur des siedenden Wassers erhält, so zersetzt sie sich wie im Lichte, es bildet sich dann chlorige Säure und ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, in welchem das Chlor überwiegt. In einem Versuche fand ich das Volumen des Chlors 5mal so gross als das des Sauerstoffes. Die Zersetzung der unterchlorigen Säure ist kräftig, wenn die Stärke 900—1000° übersteigt; darunter wird sie langsamer. Diess gestattet, die chlorige Säure von 700 — 800° zu destilliren, ohne einen beträchtlichen Verlust, wenn man die Operation nicht zu langsam leitet. Ein Beispiel wird nützlich sein, um den Gang derselben zu zeigen. Man nahm ein bekanntes Volumen einer Lösung von

der Stärke 909° und fing das Destillationsproduct in 10 fast gleichen Mengen auf.

Erste Partie,	von der Stärke	2500°
zweite	— — — —	1925°
dritte	— — — —	1470°
vierte	— — — —	943°
fünfte	— — — —	624°
sechste	— — — —	400°
siebente	— — — —	222°
achte	— — — —	106°
neunte	— — — —	30°
zehnte	— — — —	0°
		8220°.

Diese Zahl 8220°, mit 10 dividirt, giebt eine Stärke von nur 822° statt 909°, welche die angewandte Auflösung besass, aber dieser Unterschied findet seine Erklärung in der Zersetzung eines Theils der Säure während der Destillation. Man kann es wunderbar finden, dass man eine Auflösung von unterchloriger Säure durch Destillation sich theilweise zersetzen sieht, während sie doch Producte liefert, die viel concentrirter sind als die Auflösung selbst, und zwar unter Umständen, die dem Anscheine nach einer Zersetzung viel günstiger sind. Woher kommt diess? Es scheint schwierig, auf diese Frage zu antworten, ohne den Wänden der Gefässe einen grossen Einfluss auf die Zersetzung der unterchlorigen Säure zuzuschreiben. Giebt man diesen zu, so ist die Wirkung folgende:

Erstens findet das Phänomen nur bei den unbeständigen Verbindungen statt, welche auf dem Grenzpuncte ihrer Zersetzung stehen.

Zweitens würde eine flüssige Masse, die man sich frei im Raume denkt, ohne dass sie feste Wände berührt, unter übrigens ganz gleichen Umständen sich viel später zersetzen, als wenn sie wirklich mit solchen in Berührung stände.

Diese Behauptung ist nur der Ausdruck einer täglichen Erfahrung und muss zugegeben werden.

Denken wir uns nun die Auflösung der unterchlorigen Säure in einer Glasretorte und ihrem Zersetzungspuncte ganz nahe, so wird sie sich an einigen Puncten der Oberfläche des Glases unter Entwickelung von kleinen Blasen Chlor und Sauer-

stoff zersetzen, ohne dass eine Destillation stattfinden könnte, und die unterchlorige Säure wird am Ende sich vollständig zersetzen. Die Wirkung muss, entsprechend der Ursache, durch welche sie hervorgerufen wird, langsam und allmählig sein.

Wenn dagegen die Auflösung zum Sieden gebracht ist, so wird die erste Einwirkung der Hitze stets eine Zersetzung der unterchlorigen Säure an einigen Puncten der Glasoberfläche sein und wird kleine Gasblasen von Chlor und Sauerstoff hervorrufen, aber dann wird eine andere Wirkung eintreten, diese kleinen Blasen werden allmählig an Volumen zunehmen durch die Dämpfe des Wassers und der Säure, die sich mit ihnen vereinigen, und die Operation wird in eine wirkliche Destillation übergegangen sein, welche sich in gleicher Weise fortsetzen wird. So wird man auf der einen Seite einsehen, weshalb die Zersetzung der unterchlorigen Säure so allmählig ist, statt rasch zu sein, wie sie es nothwendig sein müsste, wenn sie an jedem Puncte der Auflösung statthätte, und auf der andern Seite, warum die Destillation einen Theil der Säure zersetzt und einen andern Theil sehr stark concentrirt.

Eine gleiche Erscheinung zeigt sich bei vielen anderen Gelegenheiten, aber ich beschränke mich auf die Bemerkung, dass sie nicht ohne Analogie mit denen ist, welche Thénard am oxydirten Wasser beobachtet hat.

Unterwirft man stärkere Auflösungen als die erwähnte der Destillation, etwa von 1200—1500°, so wird die Zersetzung der Säure beträchtlich sein; im Gegentheil wird bei Auflösungen von 6—700° der Verlust unmerklich sein.

Es ereignet sich zuweilen, dass man in einer Auflösung zugleich Chlor und unterchlorige Säure hat; man kann diese beiden mit hinreichender Genauigkeit scheiden, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit lang im Wasserbade lässt; das Chlor allein wird sich entwickeln. War die Auflösung zu concentrirt, so würde man sie mit Wasser auf 600—700° verdünnen müssen.

Die Unbeständigkeit der unterchlorigen Säure und die kräftige Einwirkung ihrer beiden Elemente erklären zur Genüge die mächtige Einwirkung, welche sie auf andere Körper ausübt. Bald wird sie blos durch die Verwandtschaft des Chlors,

bald durch die des Sauerstoffes, aber in den meisten Fällen doch durch die Verwandtschaft beider Stoffe bestimmt. Da Hr. Balard dieses in seiner Abhandlung mit Umsicht behandelt hat, so darf ich mich hierbei nicht aufhalten, werde aber dagegen die Aufmerksamkeit auf die Constitution der unterchlorigen Säure lenken.

Nennt man R das metallische Radical, welches sich mit 1 Aeq. O, Sauerstoff, verbindet, und Cl_2 2 At. oder 1 Aeq. Chlor, so hat man folgende Formeln:

$$(R+O+2Cl)_2 = RCl_2 + \dot{Cl}_2\dot{R},$$

$$(R+O+2Cl)_3 = 2RCl_2 + \ddot{Cl}_2\dot{R},$$

$$(R+O+2Cl)_4 = 3RCl_2 + \dddot{Cl}_2\dot{R},$$

$$(R+O+2Cl)_5 = 4RCl_2 + \ddddot{Cl}_2\dot{R}.$$

„Von diesen verschiedenen Formeln, sagt Hr. Balard, ist die dritte von den Chemikern vorgezogen worden, und die chlorige Säure (seine unterchlorige Säure) ist ihrer Zusammensetzung nach mit der salpetrigen und phosphorigen Säure gleichgestellt."

„Warum aber will man nicht die zweite annehmen, welche gewiss die einfachste ist und in der die chlorige Säure der unterschwefligen Säure entspricht? Sieht man von jedem experimentellen Beweise ab, so wäre doch diese Vermuthung viel natürlicher als jene, denn die Umstände, unter denen sich die chlorige Säure bildet, gleichen durchaus nicht denen, unter welchen man salpetrige Säure und phosphorige Säure erhält, während sie durchaus dieselben sind wie die, unter denen sich unterschweflige Säure erzeugt. Man weiss nämlich, dass durch die Behandlung der Alkalien mit Schwefel bei Anwesenheit des Wassers man Gemenge von 1 At. unterschwefligsaurem Salze und von 1 At. einer höhern Schwefelungsstufe erhält. Wenn wir in diese Reaction anstatt des Schwefels das Chlor setzen, so haben wir 1 At. chlorigsaures Salz und 2 At. Chlorür."

„Der einzige Unterschied, der zwischen beiden Fällen obwalten wird, ist der, dass die Zahl, welche das chemische Aequivalent des Chlors bezeichnet, doppelt ist, während bei dem Schwefel die beiden Zahlen gleich sind und man also als Formel der chlo-

rigen Säure $\dot{Cl}_2$ erhalten wird, während die der unterschwefligen Säure $\dot{S}$ ist.“

„Welchen Namen muss man jetzt dieser Verbindung geben? Es ist klar, dass der Name chlorige Säure ihr schwerlich erhalten werden kann und dass es viel angemessener ist, sie *unterchlorige Säure* zu nennen, ein Name, der an die Aehnlichkeit ihrer Zusammensetzung mit der von unterschwefliger und unterphosphoriger Säure erinnert, welche wie sie aus 1 Aeq. ihres Radicals und 1 Aeq. Sauerstoff gebildet werden. Ihre Verbindungen würde man Hypochlorite, unterchlorigsaure Salze nennen müssen.“

Es geht aus den Bemerkungen des Hrn. Balard hervor, dass die unterchlorige Säure wie die unterschweflige Säure zusammengesetzt ist und mit derselben eine Aehnlichkeit der Constitution hat, sich unter ganz denselben Bedingungen erzeugt, so dass sie auch durch eine ähnliche Formel ausgedrückt werden muss. Wenn man jedoch aufmerksam diese Aehnlichkeit, welche Hr. Balard vermuthet, untersucht, so sieht man, dass sie auf rein theoretischen Betrachtungen beruht, welche kein einziger directer Versuch rechtfertigt.

Ich glaube nicht, dass es genau sei, wenn man die unterschweflige Säure durch SO bezeichnet. Ihre wahre Formel, ihr Aequivalent ist S_2O_2, was die zur Sättigung von 1 At. Basis nothwendige Säuremenge bezeichnet, und wenn die unterchlorige Säure ihr durchaus entsprechend wäre, so müsste auch sie zur Formel haben Cl_4O_2.

Während nun ein unterschwefligsaures Salz, z. B. das Kalisalz, nach der Formel S_2O_2KO zusammengesetzt, durchaus neutral ist und eine langsame Abdampfung den Sättigungsgrad desselben nicht verändert, so wird man im Gegentheil wahrnehmen, dass, wenn man eine mit Lakmus blau gefärbte bekannte Menge Kaliauflösung nimmt und in dieselbe nach und nach unterchlorige Säure giesst, deren Stärke gleichfalls bekannt ist, die blaue Farbe sich nur bis zu dem Augenblicke erhält, wo man beinahe $\frac{9}{20}$ der Verbindung Cl_4O_2 hinzugethan hat *).

*) Es ist zu bemerken, dass, wenn das Kali kohlensauer war, die ersten Tropfen der unterchlorigen Säure schon die Lakmusfarbe vernichten würden.

Obgleich nun dieser Versuch nichts weniger als entscheidend ist, so kann derselbe doch die Formel Cl_4O_3 nicht rechtfertigen, ist dagegen der Formel Cl_2O viel günstiger, denn man sieht, dass bei dem Sättigungspuncte, vorausgesetzt, er sei mit Cl_2O eingetreten, die Entfärbung des Lakmus aufzutreten beginnen wird. Ausserdem, wenn man eine Auflösung von unterchlorigsaurem Kali Cl_4O_3KO im leeren Raume und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, neben zwei Gefässen, deren eines Kali enthält, um die Dämpfe der chlorigen Säure zu absorbiren, und das andere Schwefelsäure, so verliert die Auflösung die Hälfte ihrer Säure und zeigt sich nicht wie ein unterschwefligsaures Salz, sondern vielmehr wie ein neutrales Salz, zu welchem ein Säureüberschuss hinzugethan ist und welches aus Mangel an Verwandtschaft diese durch eine blosse freiwillige Verdampfung sich entwickeln liesse.

Endlich bemerken wir, dass, wenn wirklich Cl_4O_3 das Aequivalent der unterchlorigen Säure wäre, so lange, als man nicht eine jener Formel entsprechende Säuremenge zur Sättigung von 1 Aeq. Kali KO angewandt hätte, jede neu hinzugefügte Menge nichts Anderes bewirken könnte, als eine gleiche Menge Basis sättigen; es würde daher das unterchlorigsaure Salz blos weniger und weniger basisch werden und man würde sonst durchaus keine Veränderung wahrnehmen, denn das neutrale oder alkalische unterchlorigsaure Salz ist ausserordentlich auflöslich. Nun aber zeigt sich, dass, sobald man zu dem Kali etwas mehr unterchlorige Säure hinzugesetzt hat, als die Hälfte von Cl_4O_3, oder ein wenig mehr als Cl_2O, die Auflösung sich trübt, augenblicklich an Stärke abnimmt und zu gleicher Zeit eine Umwandlung aus unterchlorigsaurem Kali in neutrales chlorsaures stattfindet. Diese Wirkung ist besonders dann beträchtlich, wenn man, nachdem man in die Kalilösung die Hälfte von Cl_4O_3 geschüttet hat, statt einer neuen Quantität unterchloriger Säure nun Chlor hineinleitet. Das chemische Gleichgewicht ist alsbald zerstört, die Stärke des Hypochlorits sinkt schnell, kleine Sauerstoffblasen entwickeln sich und chlorsaures Kali bildet sich mit Heftigkeit.

Die Ursache der grössern Störung, welche hier das Chlor hervorruft, liegt am Tage. Fügt man nämlich zu neutralem unterchlorigsaurem Kali noch unterchlorige Säure hinzu, so heisst diess in der

That nichts Anderes, als ein mehr und mehr saures Salz bilden; bringt man aber Chlor hinzu, so wird die Basis des Salzes selbst, das Kali, zersetzt, es bildet sich dann, wie wir weiter unten beweisen werden, Kaliumchlorür und eine neue Menge unterchloriger Säure, welche, zusammentretend mit derjenigen, die das zersetzte Kalisalz hat fahren lassen, das zurückbleibende unterchlorigsaure Salz viel saurer zu machen sucht. Die Störung, welche das Chlor hervorruft, ist also viel eingreifender als diejenige, welche die unterchlorige Säure bewirken kann, und diess genügt, um den Unterschied der Einwirkung dieser beiden Körper auf das unterchlorigsaure Kali zu erklären.

Die Einwirkung des Chlors auf unterchlorigsaures Kali Cl_2OKO scheint mir auf das Allergnügendste darzuthun, dass dieses Salz wirklich neutral ist, denn wenn es nicht neutral wäre, vielmehr das Salz Cl_4O_2KO, so ist klar, dass ein Zusatz von Chlor zu $Cl_2O\,KO$, z. B. von $\frac{1}{10}$ Aeq., nur dazu dienen würde, die Menge des Hypochlorits zu vermehren, und nicht die tiefe Störung hervorrufen könnte, von der ich eben gesprochen habe.

So ist also aus diesen Betrachtungen, die noch durch andere gestützt werden sollen, mir klar geworden, dass die Verbindungen, welche die unterchlorige Säure mit den Basen bildet, nicht mit den unterschwefligsauren und unterphosphorigsauren Salzen zusammengestellt werden können, und dass, wenn man das metallische Radical R nennt, ihre wahre Formel Cl_2O RO und nicht Cl_4O_2RO ist. Der Name unterchlorige Säure hört nun auf genau zu sein, und ich schlage vor, ihn durch den Namen *chlorige Säure* zu ersetzen und ihre Verbindungen *Chlorite* oder *chlorigsaure Salze* zu nennen.

Ich will noch bemerken, dass die Formel, welche Hr. Balard für seine unterchlorige Säure aufgestellt hat, nicht, wie er meint, aus der zweiten jener vier oben mitgetheilten Formeln folgt, denn die Sauerstoffsäure, die aus dieser Formel hervorgeht, wenn man 3 Aeq. Basis und 3 Aeq. Chlor anwendet, würde nothwendig aus 1 Aeq. Chlor und 2 Aeq. Sauerstoff gebildet sein.

Was die Aehnlichkeit der Umstände betrifft, auf welche sich Hr. Balard stützt, um seine unterchlorige Säure mit der unterschwefligen und unterphosphorigen Säure gleichzustellen,

so sehe ich nicht ab, dass man daraus etwas Anderes folgern könne, als etwa, dass es sehr wahrscheinlich sei, dass das Chlor eine Chlorsäure bilden müsse, wenn es auf eine alkalische Basis einwirkt; aber um die eigenthümliche chemische Constitution daraus im voraus zu erkennen, ist doch ein zu grosser Unterschied zwischen Chlor, Schwefel und Phosphor, als dass die Analogie ein sicherer Führer sein dürfte und nicht irre leiten könnte.

Bevor ich nun weiter gehe, wird es nicht ohne Interesse sein, das Mittel zum Messen der chlorigen Säure anzugeben. Man erhält diess dadurch, dass man ihr Radical bestimmt, und da die chlorige Säure aus gleichen Aequivalenten Chlor und Sauerstoff gebildet wird, welche dieselbe bleichende Kraft besitzen, so wird die Zahl für die Säure, durch 2 dividirt, die des Chlors geben.

Nun hat man, um die Stärke des in einer Auflösung enthaltenen Chlors zu bestimmen, als Einheit diejenige angenommen, die dasselbe in dem Volumen von 1 Liter bei 0° Temperatur und 0,760 M. Atmosphärendruck besitzt. Diese Kraft wird in 100 Grade oder gleiche Theile eingetheilt, und folglich wird 1° 10 Cb.C. Chlor und 100° 1000 Cb.C. oder 1 Liter bezeichnen. Nun kommt es nur noch darauf an, das Verhältniss dieser Grade zu den alkalimetrischen Graden auszumitteln.

Nach dem seit Descroizilles allgemein angenommenen Verfahren werden 5 Gr. concentrirte Schwefelsäure, zu einem Volumen von 50 Cb.C. in Wasser aufgelöst, durch 100° vorgestellt und 6,1364 Gr. *) als Aeq. der Säure durch 122,728°. Jeder Grad entspricht also dem Volumen nach $\frac{1}{2}$ Cb.C. **).

Da nun das Gewicht eines Liters Chlor bei 0° und 0,760 M. Druck bei 3,1689 Gr. beträgt, und das Aeq. des Chlors 4,4265 Gr., wie das der Schwefelsäure, 122,728 alkalimetrische Grade ausmacht, so werden die 3,1689 Gr. des Chlors 87,8609° betragen.

Demnach wird $\frac{1}{100}$ von 3,1689 Gr. oder ein chlorometrischer

---

*) Summe der Aequivalente der Schwefelsäure und des Wassers.

**) Die alkalimetrischen Grade sind mittelst einer in halbe Cubikcentimeter getheilten Röhre gegeben, die unter dem Namen *„burette"* bekannt ist.

Grad 0,878609 alkalimetrische Grade betragen, und auf diese Basis ist folgende Tabelle gestützt.

Tabelle über das Verhältniss der chlorometrischen zu den alkalimetrischen Graden.

Chlorometrische Grade in 1 Liter.	Alkalimetr. Grade in 50 Cb. C.	Alkalimetr. Gr. in 50 Cb. C.	Chlorometr. Gr. in 1 L. Chlor.
1 Chl.	0,878609 Al.	1 Chl.	1,13816 Al.
2	1,757218	2	2,27632
3	2,635827	3	3,41448
4	3,514436	4	4,55264
5	4,393045	5	5,69080
6	5,271654	6	6,82896
7	6,150263	7	7,96712
8	7,028872	8	9,10528
9	7,907481	9	10,24344
10	8,786090	10	11,38160.

In Zukunft wollen wir einen chlorometrischen Grad bezeichnen mit $1^{ch.}$ und einen alkalimetrischen mit $1^{al.}$

Nehmen wir als Beispiel an, dass man ein neutrales chlorigsaures Kali machen wolle Cl_2OKO, mit 200 Cb.C. chloriger Säure von der Stärke $1260^{ch.}$, und das Kali von der Stärke $100^{al.}$ ist, welches Volumen muss man nehmen?

$$1000 \text{ Cb.C.} : 200 \text{ Cb.C.} = 1260^{ch.} : x^{ch.} = 1260^{ch.} \times \frac{200}{1000} = 252^{ch.}$$

Diese chlorometrischen Grade in alkalimetrische verwandelt, geben nach der Tabelle:

für $200^{ch.}$	$175,7218^{al.}$
$50^{ch.}$	$43,9304^{al.}$
$2^{ch.}$	$1,7572^{al.}$
$252^{ch.}$ =	$221,4094^{al.}$

Um also das verlangte neutrale chlorigsaure Kali zu machen, muss man der chlorigen Säure $221,4094^{al.}$ Kali hinzufügen. Wenn nun statt der Zahl $100^{al.}$ das Kali $112^{al.}$ hätte, so müsste das Volumen in halben Cb. C., das anzuwenden wäre, in dem Verhältnisse von 100 zu 112 vermindert werden und würde also betragen: $\frac{100}{112}$ 221,409 = 197,6 halbe Cb.C. Eben so leicht würde es sein, das Volumen der chlorigen Säure von

gegebener Stärke zu berechnen, das man anwenden müsste, um eine gegebene Menge Kali zu sättigen.

Ich habe mich nicht auf ein specielles Studium der Chlorite eingelassen, jedoch würde dasselbe nicht ohne Interesse sein.

Die chlorige Säure ist eine sehr schwache, vielleicht noch schwächer als Kohlensäure, obgleich sie sich gegenseitig austreiben. Viele Oxyde verbinden sich entweder mit ihr gar nicht, oder sättigen sie nur sehr unvollkommen und lassen sie bei blosser Destillation der Auflösungen wieder fahren. Die Chlorite haben sehr geringe Beständigkeit und zersetzen sich sogar in der Kälte, wenn sie vor dem Lichte nicht geschützt sind; bei der Temperatur des kochenden Wassers ist die Zersetzung ziemlich heftig, sie verändern sich dann in chlorsaure Salze und Chlorüre und entbinden zu gleicher Zeit eine Quantität Sauerstoff, die gemeiniglich um so grösser ist, je basischer die Salze sind. Die Sauerstoffsäuren, selbst Kohlensäure, machen die chlorige Säure aus ihnen frei und man kann diese durch Destillation isolirt erhalten. Wird ein Chlorit mit einem Metallchlorür in hinreichender Quantität gemengt und Schwefelsäure im Ueberschusse hinzugesetzt, so erscheint alsbald das Chlor mit Aufbrausen. Das Metall des Chlorürs nimmt den Sauerstoff der chlorigen Säure, um sich mit der Schwefelsäure zu verbinden, auf, und das Chlor sowohl des Chlorürs als der Säure wird frei und entwickelt sich. Wird aber die Schwefelsäure langsam zugesetzt und gerade in solcher Menge, dass sie nur das Chlorit zersetzt, so entwickelt sich kein Chlor mehr, sondern vielmehr chlorige Säure. Dieser Versuch ist entscheidend; wir werden auf ihn bei Gelegenheit der Chlorüre von Oxyden zurückkommen, mit denen wir uns jetzt beschäftigen wollen.

Man hat gesehen, dass Quecksilberoxyd, in Wasser zertheilt und in Berührung mit Chlor, Quecksilberchlorid und chlorige Säure liefert, welche ohne alle Verbindung mit dem Metalloxyd frei bleibt. Diess darf nicht Wunder nehmen, wenn die chlorige Säure, wie man wirklich nicht zweifeln kann, eine sehr schwache Säure ist. Das Quecksilberoxyd selbst ist eine sehr wenig kräftige Basis, und man weiss, dass solche Körper zuweilen nur durch einen sehr übermächtigen Gegensatz zu einer Verbindung gezwungen werden. So verbindet

k die Kohlensäure weder mit Quecksilberoxyd noch mit Thonle, bildet aber dagegen eine sehr innige Verbindung mit den alischen Basen.

Man wird nun ohne Schwierigkeit einsehen, dass die Umnde, unter denen das Chlor mit den alkalischen Basen in rührung gebracht wird, dieselben sind, als wenn es mit dem ecksilberoxyd in Berührung kommt. In beiden Fällen muss h chlorige Säure bilden, und zwischen beiden ist kein anrer Unterschied als der, dass die so entstandene chlorige Säure, tt in Gegenwart der alkalischen Basen frei zu bleiben, wie dies beim Quecksilberoxyd eintritt, sich vielmehr sehr gut mit nen verbindet.

Um sicherer zu gehen, wird es nöthig sein, dass man in lem besondern Falle die Mengen von Chlor und Basis beehne, welche mit einander verbunden werden müssen, damit n bestimmter Sättigungsgrad erreicht werde. Zwei Beispiele rden genügen.

Man will ein neutrales Chlorit des Kali's Cl_2KO mit 200 b.C. Kali von der Stärke 108° bilden, wie viel Chlor genaucht man?

Diese Quantität Kali entspricht $108° \times \frac{200\ Cb.C.}{50\ Cb.C.} = 432^{al.}$,

lche man auf chlorometrische Grade zurückführen muss.

Nach der Verhältnisstabelle zwischen chlorometrischen und kalimetrischen Graden weiter oben hat man:

für	$400^{al.}$	$455,264^{ch.}$
—	$30^{al.}$	$34,145^{ch.}$
—	$2^{al.}$	$2,276^{ch.}$
	$432^{al.}$ =	$491,685^{ch.}$

Nehmen wir Mangansuperoxyd von $85^{ch.}$ für 5 Grm., so ird man haben:

$$85^{ch.} : 5\ Grm. = 491,685^{ch.} : x = 28,92\ Grm.$$

Mithin muss man 28,92 Grm. Mangansuperoxyd nehmen und die Kalilösung alles Chlor leiten, das dadurch entsteht, wenn n dieses Mangansuperoxyd mit einem Ueberschusse von Salzure behandelt; dann wird man neutrales Kalichlorür erhalten. iese Operation erfordert einige Aufmerksamkeit; man darf kein hlor verlieren und muss dennoch vermeiden, dass Salzsäure t in die Kaliauflösung dringe, um nicht den Sättigungsgrad

des Chlorürs, den zu erhalten man sich vorgenommen hatte, zu überschreiten.

Als zweites Beispiel wollen wir die Bereitung eines alkalischen Kalichlorürs wählen, wollen aber mit einer wichtigen Bemerkung anfangen.

Nach der Analogie, die wir zum Führer gewählt haben, bildet das Chlor in dem Augenblicke, wo es mit dem Kali zusammenkommt, chlorigsaures Kali und Kaliumchlorür, welche bei den verschiedenen Sättigungsgraden, die man mit chloriger Säure und Kali erhalten will, ohne Reaction bleiben müssen. Es sei also gegeben 1 Vol. von 200 Cb. C. Kali zu 108 al., mit welcher Menge Chlor muss man dasselbe verbinden, um ein Dreiviertelchlorit zu erhalten?

Da Kaliumchlorür und chlorigsaures Kali stets dieselbe Menge Chlor enthalten müssen, so wird man die Formel haben:

$$\frac{6Cl}{3K} + \frac{6ClO}{4KO}.$$

Demgemäss wird das Kali in $3+4=7$ Aeq. getheilt werden, und für diese Kalimenge bedarf es nur 6 Aeq. oder 12 At. Chlor.

Nun aber haben wir 200 Cb. C. Kali von 108 al. oder 432 al., welche unsere 7 Aeq. darstellen. Nimmt man 6/7 dieser Zahl, so wird man 370,3 al. haben, welche in Chlor verwandelt werden müssen. Nach der angeführten Tabelle erhält man:

für	300,0 al.	341,448 ch.
—	70,0 al.	79,671 ch.
—	0,3 al.	0,341 ch.
	370,3 al. =	421,460 ch.

Es bedarf also 421,46 ch. Grade Chlor, und diese wird man erhalten mit 24,79 Grm. von demselben Braunsteine, der bei dem vorigen Versuche diente. Das in die Kalilösung geleitete Chlor wird das Dreiviertelchlorit geben, und zwar blos mit Chlorkalium gemengt.

Untersuchen wir jetzt die Chlorüre von Oxyden und versuchen, die Analogien zu rechtfertigen, welche wir zwischen diesen Verbindungen und den Chloriten vermutheten.

Die Hauptcharaktere sind von beiden Seiten dieselben: entfärbende Kraft von gleichem Grade, gleiche Unbeständigkeit

gleiche Veränderlichkeit unter dem Einflusse der Wärme, und vor Allem gleiche Producte bei der Behandlung mit Säuren.

So sagten wir eben, dass die durch überschüssige Schwefelsäure zersetzten chlorigsauren Salze nur chlorige Säure liefern, dass aber, sobald sie mit Metallchlorüren gemengt seien, man nur Chlor erhalte, dass endlich ungeachtet eines solchen Gemengtseins man die ganze Menge der chlorigen Säure wieder erhalte, wenn man nur so viel Schwefelsäure hinzusetze, als nöthig sei, um genau das Chlorit zu zerlegen.

Es verhalten sich nun die Chlorüre von Oxyden, wenn sie denselben Prüfungen unterworfen werden, ganz auf dieselbe Weise; ist Schwefelsäure im Ueberschusse hinzugesetzt, so entwickelt sich nur Chlor; werden sie nur mit einer solchen Menge Schwefelsäure behandelt, als genau dazu gehört, das chlorigsaure Salz zu zersetzen, das man in ihnen annimmt und das an Quantität viel geringer ist, so entwickelt sich kein Chlor mehr und die chlorige Säure hat dessen Stelle eingenommen. Wenn indessen ein solches Oxydchlorür eine blosse directe Verbindung von Oxyd mit Chlor wäre, so würde die geringste Menge Schwefelsäure augenblicklich das Chlor verdrängen, was nicht der Fall ist. Die Nothwendigkeit liegt also auf der Hand, dass man, um diese Thatsachen zu erklären, annehme, dass das Chlor, sobald es in die alkalische Auflösung tritt, zwei verschiedene Producte bildet, das erste sehr schwach, das sich zuerst mit den Säuren zerlegt, das andere viel beständiger, das sich erst nachher zersetzt, und diese beiden Verbindungen können nur ein chlorigsaures Oxyd und ein Metallchlorür sein.

Nehmen wir z. B. das neutrale Kalichlorür 4ClKO, das sich umändern müsste in 2ClK + 2ClOKO, so wird die Menge der Schwefelsäure, welche man hinzusetzen muss, um nur das chlorigsaure Salz zu zersetzen, die Hälfte von derjenigen sein, die man gebraucht hätte, um das ganze angewandte Kali zu sättigen.

Bei einem Neunzehntelchlorür, zu dessen Bildung man anwenden müsste $36Cl + 19KO = \frac{18Cl}{9K} + \frac{18ClO}{10KO}$, würde die Säure gleich $^{10}/_{19}$ der ganzen Menge sein, die man gebrauchen würde, um alles Kali zu sättigen.

Da man aber die Zusammensetzung des Kalichlorürs nicht

kennen wird, so wird man auch die Zersetzung derselben nur noch durch Probiren erreichen, indem man die Säure in kleinen Mengen hinzusetzt, bis zu dem Augenblicke, wo das Chlor anfängt, sich durch die Färbung der bis dahin farblos gebliebenen Auflösung zu verrathen.

Die Sättigung des Kalichlorürs mit Schwefelsäure ist eine ganz leichte Sache, dennoch glaube ich das Verfahren angeben zu müssen, wonach ich sie bewerkstellige.

Ich nehme das Ende einer Glasröhre von ungefähr 15 Mm. Durchmesser und ziehe dasselbe vor der Lampe in eine feine, sehr verlängerte Spitze aus. Diese dünn gezogene Röhre dient als Trichter, so dass die hineinzugiessende Flüssigkeit nur sehr langsam auslaufen kann. Sie geht durch einen Kork, der dieselbe an die Flasche befestigt, die das Chlorür enthält, und muss fast bis auf den Boden reichen. Der Kork ist übrigens durchbohrt, um der Luftbewegung freien Raum zu geben.

Die zur Sättigung bestimmte Schwefelsäure wird mit ihrem 20fachen Volumen Wasser verdünnt. Man giesst dieselbe in den Trichter und daraus während des Ausfliessens in das Chlorür. Man giebt der Flasche eine drehende Bewegung, um augenblicklich die Säure in der ganzen Masse zu vertheilen und einer localen Sättigung, welche Chlor liefern würde, zuvorzukommen.

Man giesst so allmählig in das Chlorür die berechnete Säuremenge, oder auch man verfährt probirend, bis das Chlor sich zeigt. Um nun die chlorige Säure zu erhalten, ist nichts mehr übrig, als die Destillation auszuführen.

Das Kalkerdechlorür (Chlorkalk), das man durch den Handel so leicht erhält, kann zur Darstellung der chlorigen Säure angewandt werden, wenn man dasselbe unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln mit sehr verdünnter Salpetersäure zersetzt.

Die Kohlensäure selbst zersetzt solche Oxydchlorüre, aber sie thut es nur theilweise; die chlorige Säure, welche sehr löslich ist, bleibt in der Auflösung und hemmt zuletzt die Einwirkung der Kohlensäure.

So haben 400 Cb.C. einer Lösung von Kalkerdechlorür von der Stärke $504^{\text{ch.}}$, mit Kohlensäure gesättigt und der Destillation unterworfen, ein erstes Product 75 Cb.C. von dem Grade $576^{\text{ch.}}$ und ein zweites von 105 Cb.C. geliefert, das

noch 114ch. zeigte. Der mit Kohlensäure gesättigte Rückstand gab noch eine neue Quantität chlorige Säure. Chlor selbst zersetzt die chlorigsauren Salze wenigstens theilweise, denn wirklich giebt die Destillation des Chlorits nach dem Auftreten des Chlors beständig chlorige Säure. Es wirkt auf die Basis ein, desoxydirt dieselbe und bildet mit ihr ein Metallchlorür und eine neue Quantität chlorige Säure, die sich mit der aus der zersetzten Basis abgeschiedenen vereinigt. Aber die Einwirkung des Chlors beschränkt sich nicht auf diese einfache Reaction. Mit diesem Streben, den Sauerstoff von der Basis zu trennen, bewirkt dasselbe eine Störung des Gleichgewichtes, die augenblicklich auftritt, und der grösste Theil des Sauerstoffes concentrirt sich in der beständigern Verbindung Cl_2O_5, RO, d. h. das chlorigsaure Salz verwandelt sich in chlorsaures. Mag man nun mit einem Chlorit oder einem Oxydchlorür arbeiten, das Resultat ist dasselbe *).

Die Einwirkung der Wärme auf aufgelöste Chlorite und Oxydchlorüre ist durchaus ähnlich. Sie bewirkt meistens ihre Umwandlung in Chlorate, aber eine Sauerstoffentwickelung findet ohne Ausnahme statt, und dieselbe ist um so beträchtlicher, je basischer die Chlorverbindung ist. Man wird in der nachfolgenden Tabelle die Resultate der vergleichenden Versuche finden, welche zu gleicher Zeit sowohl mit chlorigsaurem Kali als mit Chlorkali in verschiedenen Sättigungsgraden angestellt wurden.

---

*) Ich muss bemerken, dass die chlorige Säure bei und selbst unter 100° Chlorüre angreift und dieselben in Chlorate verwandelt, wobei sich Chlor und etwas Sauerstoff entwickeln. Wenn die Entwickelung von Chlor stattfindet, so findet sich im Chlorit stets ein Ueberschuss von chloriger Säure; diess ist ein anderes Mittel, um die Neutralisation desselben festzustellen.

Die Umwandlung eines Chlorürs in Chlorat durch die chlorige Säure giebt ein bequemes Mittel zur Bereitung der Chlorate an die Hand. Es genügt, wenn man chlorige Säure, in der man das Chlorür aufgelöst hat, in ein kochendes Wasserbad oder in's Licht stellt. Man erneuert die Säure, wenn sie zu schwach geworden ist, und destillirt deshalb die Auflösung bis oder bis fast zur Trockne. Die ersten Mengen der Säure, die durch die Destillation concentrirt übergehen, können von Neuem angewandt werden oder zur Bereitung von chloriger Säure dienen. Durch Wiederholung wird das Chlorür ganz in Chlorat verwandelt.

Die Auflösungen jedes dieser Salze wurden in demselben kochenden Wasserbade 6 Stunden lang in Kolben erhitzt, deren Volumen zwischen 140 und 180 Cb.C. variirte. Der Hals des Kolbens blieb leer, um das wachsende Volumen aufnehmen zu können, welches die Flüssigkeit durch die Einwirkung der Hitze zeigte, ohne dass dieselbe jedoch den Kork erreichen konnte, der den Kolben verschloss und durch welchen eine Röhre ging, die bis in die Spitze einer Glocke reichte, um das Gas aufzusammeln, das sich entwickeln musste. Wir wollen ein Zahlenbeispiel von einer solchen Operation mit neutralem chlorigsaurem Kali geben:

Volumen des Chlorits	156 Cb.C.
Stärke vor dem Versuche	648ch.
Stärke nach siebenstündigem Wasserbade	5ch.
Stärkeverlust	643ch.
entwickelter Sauerstoff; Vol. mit Correction	66 Cb. C.

Nehmen wir einen Augenblick an, dass der ganze Verlust an Stärke vom Chlor herrühre, so wird man dessen Volumen x durch folgendes Verhältniss finden:

$$156 \text{ Cb.C.} \times 643^{\text{ch.}} = 100^{\text{ch.}} \times x.$$

Daraus ist $x = 1003{,}08$ Cb. C., welche die entfärbende Materie vorstellen. Diese 1003,08 Cb. C. theilen sich in 2 gleiche Theile, der eine 501,54 Cb.C. für das Chlor, der andere für den Sauerstoff wird durch $\frac{501{,}54 \text{ Cb. C.}}{2}$ dieses Gases dargestellt, wenn man (mit dem Verf.) annimmt, dass 2 Vol. des ersten nur 1 Volumen des zweiten entsprechen.

Da nun das Kali des Chlorits eben so viel Sauerstoff enthält als die chlorige Säure, so wird die ganze Menge dieses Körpers, welche in dem Chlorit enthalten ist, gleich 501,54 Cb.C. Sauerstoff sein, d. h. der allgemeinen Regel nach dem Volumen des in der chlorigen Säure enthaltenen Chlors gleich. Da nun in unserem Beispiele der Sauerstoff des Chlorits 501,54 Cb.C. beträgt und der entwickelte oder verloren gegangene Sauerstoff 66 Cb.C., so wird man haben $\frac{66}{501{,}54} = 0{,}13$ als Sauerstoffverlust, den die Wärme in dem Chlorit hervorbringt, welches sie zersetzt und in Chlorat umändert.

Resultate der Einwirkung der Wärme auf die Auflösungen von chlorigsaurem Kali und Kalichlorür bei verschiedenen Sättigungsgraden.

Chlorite und Chlorüre.	Sättigungs-grad.	Sauerstoff-verlust, wenn der des Chlorits od. Chlorürs = 1.
Saures Kalichlorür	$^{11}/_{10}$	0,03
— Chlorit	$^{11}/_{10}$	0,07
neutrales Chlorür	$^{10}/_{10}$	0,03—0,10
— Chlorit	$^{10}/_{10}$	0,13
basisches Chlorür	$^{9}/_{10}$	0,21
— Chlorit	$^{9}/_{10}$	0,33
Chlorür	$^{8}/_{10}$	0,15
Chlorit	$^{8}/_{10}$	0,41—0,66
Chlorür	$^{7}/_{10}$	0,12
Chlorit	$^{7}/_{10}$	0,13
Chlorür	$^{5}/_{10}$	0,37
Chlorit	$^{5}/_{10}$	0,33
Chlorür	$^{1}/_{4}$	0,30
Chlorit	$^{1}/_{4}$	0,36
Chlorür und Mangansuperoxyd	$^{9}/_{10}$	0,67—0,80
— ohne —	$^{9}/_{10}$	0,25.

Man wird zu Anfang und zu Ende einige Unregelmässigkeiten wahrnehmen. Der Sauerstoffverlust wächst mit dem Ueberschusse der Basis bei jeder Art von Salz. Die Chlorite und Chlorüre $^{10}/_{10}$ und $^{11}/_{10}$ zeigen Verluste, welche sich nicht über 3—13 Hunderttheile erheben, während die basischen Chlorüre und Chlorite zu $^{5}/_{10}$ und $^{1}/_{4}$ Verluste von 30—37 p.C. zeigen.

Die Verluste an Sauerstoff für ein chlorigsaures Salz und ein Chlorür von demselben Sättigungsgrade zeigen einige beträchtliche Verschiedenheiten, und meistens ist für die chlorigsauren Salze der Verlust grösser. Doch für $^{7}/_{10}$, $^{5}/_{10}$ und $^{1}/_{4}$ sind die Verluste einander merklich gleich. Ich weiss nicht, welchem Umstande ich die Verschiedenheit der Resultate zuschreiben soll, vielleicht ist die Unbeständigkeit dieser Verbindungen die Hauptursache derselben. Fügt man Mangansuperoxyd zu Kalichlorür $^{9}/_{10}$, welches allein nur einen Sauerstoffverlust von 25 p.C. gezeigt hatte, so steigt dieser in ei-

nem Versuche bis 67 und in einem andern bis 80. Eine rothe, ziemlich intensive Farbe bezeugte, dass in der Auflösung übermangansaures Kali vorhanden sei. Das Kupferoxyd verhält sich mit dem Kalichlorür wie Mangansuperoxyd. Es ist bemerkenswerth, dass eine Auflösung von chloriger Säure allein und von Chloriten und Chlorüren, unter dieselben Bedingungen gebracht, sich ganz ähnlich zersetzen. Die Unbeständigkeit der Säure scheint durch die Verbindung mit einer Basis wenig vermindert, auch ist die Einwirkung sehr träge, und die Bemerkungen, welche wir oben bei der Zersetzung durch Wärme machten, könnten hier ihre Anwendung finden.

Wie es sich nun auch mit der Ursache dieser Abweichungen verhalte, die sich bisweilen bei der Zersetzung der Chlorüre und Chlorite durch Einwirkung der Wärme zeigen, so bleibt doch, da diese Abweichungen im Uebrigen nicht constant sind und so gut bei den Chloriten als bei den Chlorüren auftreten, nichtsdestoweniger durch die Hauptresultate dieser Einwirkung wahrscheinlich, dass die Chlorite und Chlorüre eine gemeinsame Verbindung enthalten müssen und dass diese Verbindung keine andere sein kann, als das Chlorit selbst.

Eine sehr wichtige Folgerung, welche aus den von uns erörterten Thatsachen hervorgeht, ist die, dass es bei der Bereitung der Chlorüre stets nothwendig ist, die Temperatur so wenig als möglich zu steigern. Zwei Wirkungen bringt dieselbe zum Nachtheil des Chlorürs hervor, eine Entwickelung von Sauerstoff und eine Abnahme der Stärke, die bis zum völligen Verschwinden gehen kann, während, wenn man die Temperaturerhöhung verhindert, der Verlust unmerklich bleibt. Aber abgesehen von der Wärme, findet sich bei der Bereitung der Chlorüre noch eine andere Ursache, welche eine sehr ernste Aufmerksamkeit verlangt.

So lange man die Neutralisation nicht erreicht hat, hält sich das Chlorür ohne Veränderung bei der gewöhnlichen Temperatur, wenigstens ist das Umsichgreifen der Zersetzung sehr langsam; überschreitet man aber die Neutralisation, so sinkt die Stärke des Chlorürs sehr schnell, Sauerstoff entwickelt sich in kleinen Blasen zu 2—3 p. C. der ganzen im Chlorür enthaltenen Menge, und Chlorat hat sich gebildet. Diese Wirkungen finden statt für Chlorkalk wie für Chlorkali, und wenigstens in-

nerhalb gewisser Grenzen sind sie von dem Grade der Concentration unabhängig — ich sage innerhalb gewisser Grenzen der Concentration, denn ich habe neutrales Chlorkali von der Stärke 900—1600ch. gesehen, welches bei einer Temperatur von 15—18° und im zerstreuten Lichte meines Laboratoriums in 6 Tagen mehr als $\frac{9}{10}$ seiner Kraft verlor.

Man wird also bei der Bereitung der Chlorüre als Bleichmittel das beste Resultat erhalten, wenn man die Temperatur am Steigen hindert und den Sättigungsgrad nicht übersteigt, eher dahinter zurückbleibt.

Was die Fabrication des chlorsauren Kali's anbetrifft, so ist es jetzt klar genug, dass die Theorie von Berthollet nicht mehr zulässig ist, denn diese Theorie, welche sich auf die geringe Löslichkeit des chlorsauren Kali's stützt, setzt voraus, dass, so lange noch nicht genug Chlor in die alkalische Lösung gekommen ist, als dass das chlorsaure Kali, welches sich bilden könnte, nicht aufgelöst werden könnte, es sich auch wirklich nicht bildet, dass also, wenn man sehr verdünnte Kalilauge nimmt, oder Basen, welche nur sehr auflösliche chlorsaure Salze liefern, wie z. B. Kalk, dass man dann nur Chlorüre und niemals Chlorate erhalte.

Es ist aber im Gegentheil ziemlich gewiss, dass eine sehr verdünnte Kalilösung, dass Kalk, Magnesia u. s. w. augenblicklich Chlorate bilden, sobald das Chlor im Ueberschusse vorhanden ist, dass alsdann sich etwas Sauerstoff entwickelt und die bleichende Kraft beträchtlich abnimmt, während, so lange das Chlor noch nicht im Ueberschusse da ist, man selbst sehr concentrirtes Chlorkali erhalten kann, ohne dass sich chlorsaures Kali bildete. Um die Einwirkung eines Chlorüberschusses zu begreifen, z. B. auf Kalichlorür oder Kalichlorit, muss man seine Aufmerksamkeit dahin richten, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf Kali Chlorkalium und eine neue Menge chlorige Säure bilden würde, welche sich mit der aus der zersetzten Quantität abgeschiedenen Menge verbinden muss, dass dann die chlorige Säure auf das Chlorkalium wirken und dasselbe in chlorsaures Kali verwandeln würde, und dass es folglich viel natürlicher ist, dass in diesem Momente des *status nascens* das Gleichgewicht aufgehoben und das Chlorit augenblicklich in

Chlorat umgewandelt wird, ohne Umwege zu machen, welche die Natur immer vermeidet.

Jedoch kann die Umwandlung eines chlorigsauren in ein chlorsaures Salz auch ohne einen Ueberschuss von Chlor, blos durch die Einwirkung der Wärme, stattfinden. Dann wird das Chlorit selbst zersetzt, und augenblicklich bildet sich die beständigere Verbindung, die diesen neuen Umständen Widerstand zu leisten vermag.

Die allgemeine Regel ist: Jedesmal, wenn sich aus denselben Elementen verschiedene, ungleich beständige Verbindungen bilden können, welche jedoch unter den gegebenen Umständen noch alle existiren können, bildet sich zuerst die wenigst beständige. Wenn nun die Umstände sich ändern und sie sich nicht mehr halten kann, so folgt ihr die unmittelbar beständigere Verbindung, und so geht es fort, bis man zu einer ausgezeichnet beständigen Verbindung gelangt, oder bis die Elemente der Verbindung sich trennen. So sieht man, dass Kali und Chlor bei einer niedrigen Temperatur chlorigsaures Kali und Chlorkalium hervorbringen; bei einer höhern Temperatur geht das chlorigsaure in chlorsaures über, dann das chlorsaure in überchlorsaures und endlich dieses in Sauerstoff und Chlorkalium. Eben so bringen Schwefel und Phosphor bei der Berührung mit einer alkalischen Basis unterschwefligsaures und unterphosphorigsaures Alkali zuerst hervor, später erst schwefelsaures und phosphorsaures.

Nach den vorhergehenden Resultaten besteht die für Bereitung von chlorsaurem Kali günstigste Bedingung in einer leichten Uebersättigung der alkalischen Auflösung mit Chlor. Dann hat entweder freiwillig, oder wenigstens durch die Hitze des kochenden Wassers, die Verwandlung des Chlorits in Chlorat statt.

Wenn man zu dieser Bereitung Chlorkalk und Chlorkalium anwendet, so ist es gleich vortheilhaft, mit einem kleinen Chlorüberschuss zu übersättigen. Wenn dieses Chlor seine Wirkung hervorgebracht hat, so kann es wieder gesammelt werden und zur Bildung einer neuen Quantität Chlorkalk dienen.

Man muss bei der Bereitung von chlorsaurem Kali verhindern, dass die Temperatur vor der Sättigung mit Chlor zu hoch steige, muss also die Auflösung ein wenig mit Chlor über-

sättigen, dann ruhig hinstellen, oder auch bis zu 80° und selbst bis 100° erhitzen, dann findet keine Unbequemlichkeit statt. Arbeitet man selbst mit allen diesen Versichtsmaassregeln, so wird man doch einem Sauerstoffverluste nicht ganz entgehen können, aber dieser wird doch 2—3 Hunderttheile nicht übersteigen.

Ich habe gasförmige bromige Säure durch dasselbe Verfahren erhalten wie chlorige Säure, aber diess ist ein Feld, dessen Durchsuchung sich Hr. Balard vorbehalten hat. Für den Augenblick beschränke ich mich darauf, die gemachten Beobachtungen mitzutheilen, so unvollkommen sie auch sind.

II.

Ueber neue Chlorverbindungen des Naphtalins und über Isomorphismus und Isomerie dieser Reihe.

Von

A. LAURENT *).

(Compt. rend. Mai 1842. p. 818.)

In einem Berichte, den ich vor 2 Jahren der Academie zu übersenden die Ehre hatte, kündigte ich zuerst an, dass ich so eben entdeckt hätte, einige vom Naphtalin abgeleitete Verbindungen seien isomorph unter einander; aber zu gleicher Zeit gab ich verschiedene Unregelmässigkeiten des Gesetzes an, das ich damals aufzustellen suchte und das so ausgesprochen wird:

Wenn eine Verbindung irgend eine Anzahl von Wasserstoffatomen gegen dieselbe Anzahl von Atomen eines negativen Körpers vertauscht, wie Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w., so sind die neuen Verbindungen isomorph mit derjenigen, der sie ihren Ursprung verdanken.

---

*) Die eben so sonderbare als eigenthümliche und unübersetzbare Nomenclatur des Hrn. Laurent dürfen wir, um die Abhandlungen dieses Gelehrten unsern Lesern nicht unverständlich sein zu lassen, nicht vorenthalten, so sehr wir auch wünschten, die deutschen Chemiker damit nicht belästigen zu müssen. D. Red.

Da ich nun die Quelle jener Anomalien suchte, entdeckte ich 20 neue Chlorverbindungen des Naphtalins und eine Reihe von Thatsachen, die mir sehr eigenthümlich und sehr interessant zu sein scheinen.

Um die Thatsachen besser auseinander zu setzen, will ich gleich eine Uebersicht aller von mir entdeckten Verbindungen geben.

Da die alte Nomenclatur, welche ich gebrauchte, nicht für eine so grosse Anzahl von Verbindungen ausreicht, so habe ich folgende angenommen, welche die Zahl und Anordnung der Atome bezeichnet.

Der Name jedes Kohlenwasserstoffes endigt sich auf *um;* so sage ich Naphtum statt Naphtalin.

Wenn Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure auf das Naphtum einwirken, wird der Wasserstoff bald entzogen, bald nicht. Er kann mit äquivalenter Zusammensetzung entzogen, oder auch durch eine entweder kleinere oder grössere Anzahl von Aequivalenten, als er selbst bietet, ersetzt werden.

Wenn die Substitution äquivalent ist, endigt sich der Name auf *ase, ese, ise, ose, use,* je nachdem 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Wasserstoff weggefallen sind; auf *ane, ene, ine, one, une,* wenn $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{9}{2}$ Wasserstoff ausgetreten sind; für noch grössere Zahlen sage ich:

alane, *alase,* *aline,* *alise* u. s. w.
$11/2$ 6 $13/2$ 7.

Chlor und Brom können zusammen in dieselbe Verbindung eingehen; dann sage ich *Chlora-bronaphtise, Chlore-bronaphtise, Chlore-bronaphtose* und *Broma-chlonaphtise, Brome-chlonaphtose,* je nachdem das Chlor oder Brom zuerst in die neue Verbindung eingetreten ist, wobei dann Chlora — 1, Chlore — 2 Aeq. u. s. w. bedeutet.

Ich bezeichne N_2O_4 mit X und SO_2 mit S.

Es existirt eine grosse Menge isomerischer Verbindungen; ich unterscheide sie durch die Buchstaben *a, b, c, d.*

Dieselben Buchstaben bezeichnen, dass die Körper isomorph sind, und die Buchstaben x, y, dass die Form der Verbindung noch nicht bestimmt ist.

Die erste Tabelle enthält die Körper, die durch regelmässige Substitution aus dem Naphtum entstanden sind.

Die zweite diejenigen, welche durch unregelmässige Sub-

stitution entstanden sind, aber ein regelmässig entstandenes Radical enthalten.

Die dritte diejenigen, welche in keiner Beziehung mehr zu dem Naphtum stehen.

I. Naphtum		$C_{20}H_{16}$
Chlonaphtane		$C_{20}H_{15}Cl$
Naphtase		$C_{20}H_{14}O$
Chlonaphtase		$C_{20}H_{14}Cl_2$
Bronaphtase		$C_{20}H_{14}Br_2$
Ninaphtase		$C_{20}H_{14}X$
Chlonaphtese	*a*	$C_{20}H_{12}Cl_2$
—	*b*	— —
—	*d*	— —
—	*e*	— —
—	*f*	— —
—	*x*	— —
Bronaphtese	*b*	$C_{20}H_{12}Br_4$
Ninaphtese	*b*	$C_{20}H_{12}X_2$
Chlorebronaphtise	*a*	$C_{20}H_{11}BrCl_4$
Ninaphtis	*x*	$C_{20}H_{11}X^5/_2$
Chlonaphtise	*a*	$C_{20}H_{10}Cl_6$
—	*b*	— —
—	*d*	— —
Ninaphtise	*x*	$C_{20}H_{10}X_3$
—	*y*	— —
Chlorabronaphtise	*b*	$C_{20}H_{10}Br_4Cl_2$
Chlorebronaphtise	*a*	$C_{20}H_{10}Br_2Cl_4$
Chlonaphtose	*f*	$C_{20}H_9Cl_7$
Chlonaphtose	*a*	$C_{20}H_8Cl_8$
—	*b*	— —
—	*c*	— —
—	*e*	— —
Bronaphtose	*x*	$C_{20}H_8Br_8$
Bromen-chlonaphtose	*a*	$C_{20}H_8Cl_5Br_3$
Chlore-bronaphtose	*b*	$C_{20}H_8Br_4Cl_4$
Chlori-bronaphtose	*a*	$C_{20}H_8Br_2Cl_6$
Chlonaphtuse?	*a?*	$C_{20}H_6Cl_{10}$
Chlonaphtalane	*a*	$C_{20}H_5Cl_{11}$
Chlonaphtalase	*a*	$C_{20}H_4Cl_{12}$

II. Naphtumunterchlorür	*x*	$C_{20}H_{16}+Cl_4$
Naphtumchlorür	*x*	$C_{20}H_{16}+Cl_8$
Chlonaphtanchlorür	*x*	$C_{20}H_{15}Cl+Cl_8$
Chlonaphtaschlorür	*x*	$C_{20}H_{14}Cl_2+Cl_8$
—	*y*	— —
—	*z*	— —
Doppelchlorür von Naphtum und Chlonaphtase	*x*	$C_{20}H_{16}Cl_8+3C_{20}H_{14}Cl_2,Cl_8$
Chlonaphtesunterchlorür	*x*	$C_{20}H_{12}Cl_4+Cl_4$
Chlonaphteschlorür	*x*	$C_{20}H_{12}Cl_4+Cl_8$
—	*y*	— —
—	*z*	— —
Chlonaphtesbromür	*x*	$C_{20}H_{12}Cl_4+Br_8$
Bronaphtesbromür	*x*	$C_{20}H_{12}Br_4+Br_8$
Bronaphtisunterbromür	*x*	$C_{20}H_{10}Br_6+Br_4$
Chlonaphtisunterbromür	*x*	$C_{20}H_{11}Cl_6+Br_4$
Sulnaphtasinsäure	*x*	$C_{20}H_{14}S+SO_3H_2O$
Nisulnaphtesinsäure		$C_{20}H_{12}XS+SO_3H_2O$
Sulninaphtesinsäure		$C_{20}H_{12}XS+SO_3H_2O$
III. Chlonaphtinsäure		$C_{20}H_8Cl_2O_5+H_2O$
Chloroxyphtalose		$C_{12}H_6Cl_2O_2$?
Oxychlorophtalose		$C_9H_8Cl_6O$?
Phtalinsäure		$C_8H_4O_3+H_2O$
Phtalimid		$C_8H_4O_2$ Im
Nitronaphtalinsäure		$C_8H_3X\frac{1}{2}O_3+H_2O$.

Man wird bemerken:

1) Dass das Naphtum, das bis jetzt nur 8 At. Wasserstoff abgegeben hatte, mir endlich Chlonaphtalase gegeben hat, welches nur 4 At. Wasserstoff enthält; ich glaube sogar noch darüber hinaus gewesen zu sein, aber meine Untersuchungen sind noch nicht beendigt;

2) dass es nicht weniger als 6 isomere Chlonaphtesen, 3 Chlonaphtisen, 2 Ninaphtisen, 4 Chlonaphtosen, 3 Chlonaphtaschlorüre und 3 Chlonaphteschlorüre giebt;

3) dass es eine Verbindungsreihe *a* giebt, die isomorph sind, eine eben solche Reihe *b* u. s. w. Die Reihe *a* ist die bemerkenswertheste. Alle Körper, welche sie enthält, gleichen einander im höchsten Grade, ungeachtet der bedeutenden Differenz zwischen ihren Zusammensetzungen; es bedurfte der

angestrengtesten Aufmerksamkeit, um sie von einander zu unterscheiden. Die Winkel der Krystalle sind dieselben, alle sind weich wie Wachs, alle lassen sich parallel der Hauptaxe in eine Menge anderer ähnlicher Prismen spalten, alle sind durch Alkalien oder Destillation nicht zersetzbar, selbst die Chlonaphtalase, die nicht weniger als 12 Atome Chlor enthält. Man würde vergeblich unter allen bekannten Körpern zwei Körper aufsuchen, die sich in allen Beziehungen so sehr gleichen. So finden sich also durch die Erfahrung jene Gedanken bestätigt, die ich vor 5 bis 6 Jahren über die Constitution dieser Verbindungen ausgesprochen habe, welche damals als übertrieben, seltsam, wunderbar von Dumas, Berzelius und Liebig betrachtet wurden;

4) dass alle Verbindungen der ersten Tabelle, welche 16 Atome Chlor, Brom, Wasserstoff enthalten, durch Destillation oder Alkalien nicht zersetzt werden können;

5) dass alle Verbindungen der zweiten Tabelle, welche mehr als 16 Atome Chlor, Brom u. s. w. enthalten, durch Destillation und Alkalien zersetzbar sind, welche entweder Chlorwasserstoffsäure, oder Brom, oder Bromwasserstoffsäure und zwar in solcher Menge ihnen entziehen, dass der neue Körper, den man erhält, stets 16 Atome Chlor, Brom und Wasserstoff enthält;

6) dass der grösste Theil dieser Verbindungen dem Substitutionsgesetze zuwiderläuft. So kann das Naphtum, mit Chlor behandelt, direct 2 Atome Wasserstoff verlieren und 10 Atome Chlor aufnehmen; das Naphtum kann 4 Atome Wasserstoff verlieren und 12 Atome Brom aufnehmen; das Chlonaphteschlorür kann ohne Substitution 8 Atome Wasserstoff verlieren. Man wird ausserdem bemerken, dass die Verbindungen der zweiten Tabelle keine chlorwasserstoffsaure Salze sind, wie ich es sonst vermuthet hatte, um sie dem Substitutionsgesetze unterzuordnen; um das zu beweisen, braucht man blos zu sagen, dass das Chlonaphtesbromür, der Destillation unterworfen, reines Brom und Chlonaphtese liefert.

7) In der zweiten Tabelle findet man 3 Säuren; diese Körper haben nicht etwa eine den voranstehenden ähnliche Zusammensetzung, auch besitzen sie durchaus verschiedene Eigenschaften.

Man wird besonders zwei isomere Säuren bemerken; die

eine entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure und darnach der Salpetersäure auf Naphtum, während bei der andern die Einwirkung den umgekehrten Gang nahm. Die Formeln, welche ich gebe, erklären, glaube ich, zur Genüge diese Isomerie. Ich suchte zu sehen, ob, was bis heute ohne Beispiel ist, diese beiden isomeren Körper etwa isomorph seien, aber meine Untersuchungen lehrten mich nichts Bestimmtes.

8) Die zweite Tabelle enthält Körper, deren krystallinische Gestalt ich noch nicht angeben kann. Einige von ihnen sind isomorph, so das Naphtum- und Chlonaphtaschlorür, und das Doppelchlorür von Naphtum und Chlonaphtase zeigen dieselbe Gestalt. Was den letzteren betrifft, so muss man ihn vielleicht als eine Verbindung in bestimmten Proportionen betrachten, ähnlich wie das Doppelcarbonat von Calcium und Magnesium mit einem Atom von jeder Basis, sonst aber als einen Dolomit, der beliebige Verhältnisse von Kalk und Magnesia enthalten kann.

9) In der dritten Tabelle stehen die Körper, welche nicht mehr ein aus dem Naphtum abgeleitetes Radical enthalten, auch stehen sie in keiner Beziehung zu denen der vorstehenden Tabellen. Unter diesen Verbindungen haben 2 eine ähnliche Zusammensetzung, die Phtalin- und Nitrophtalinsäure; auch sind sie isomorph.

III.

Ueber das Verfahren von Varrentrapp und Will, den Stickstoff in den organischen Verbindungen zu bestimmen, und über einige neue Umstände der Ammoniakbildung.

Von

REISET.

(*Compt. rend. T. XV. p. 154.*)

Die Herren Varrentrapp und Will haben eine neue sinnreiche Methode *) für die Bestimmung des Stickstoffes in den organischen Verbindungen angegeben, welche mit Vor-

*) Dies. Journ. XXIV. 303.

theil bei einer grossen Menge von stickstoffhaltigen Körpern angewandt worden ist. — Um diese Methode gegen jeden Vorwurf zu sichern, muss nachgewiesen werden, dass aller Stickstoff der stickstoffhaltigen Substanz in Ammoniak durch Glühen mit Natronkalk verwandelt wird, ohne dass der Stickstoff der in der Röhre enthaltenen atmosphärischen Luft auf irgend eine Weise an der Ammoniakbildung Theil nehmen könnte.

Die Versuche von Berzelius und Plantamour*) und die späteren von Varrentrapp und Will zeigen, dass die ersteren der Bedingungen wirklich völlig erfüllt werden. Alle stickstoffhaltigen Substanzen, mit Ausnahme derer, welche den Stickstoff als Salpetersäure enthalten, wandeln diesen in Ammoniak um, wenn sie bei hoher Temperatur der Einwirkung von Alkalien ausgesetzt werden. Selbst die Cyanverbindungen liefern das Ammoniak hierbei so leicht wie ein Gemenge von Salmiak und Kalk.

Was die Bildung von Ammoniak auf Kosten der atmosphärischen Luft in der Verbrennungsröhre betrifft, so liessen Varrentrapp und Will bei Rothglühhitze ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff, wie man es durch Zersetzung von Ammoniak durch Kupfer erhält, erstens über ein Gemenge von geglühtem Weinstein und Kalk streichen, zweitens über eine Mischung von frisch geglühtem Kienruss und Natronkalk, und drittens endlich über Natronkalk allein, ohne die kleinste Menge von Ammoniak erhalten zu können.

Dieser Versuch schliesst nach den Verfassern eine Fehlerquelle aus, welche den Stickstoffgehalt bei dem Versuch vermehren könnte; wenn dieser dennoch zu hoch ausfällt, glauben sie es von einer Verunreinigung der Substanz oder des Platinchlorids ableiten zu müssen.

Dieser Schluss schien mir nicht hinreichend begründet, denn daraus, dass ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff unter den Umständen, welche Varrentrapp und Will herbeiführten, kein Ammoniak bildete, konnte man nicht schliessen, dass eine stickstofffreie Substanz, welche sehr kohlereich ist,

*) Dies. Journ. XXIII. 231.

gemischt mit einem Alkali, bei der Verbrennung kein Ammoniak in Berührung mit atmosphärischer Luft liefern könnte.

Es war um so wichtiger, diesen Punct zu untersuchen, da schon Faraday*) angeführt hat, „dass stickstofffreie Substanzen, wie Zucker, essigsaures Kali, oxalsaure Kalkerde, weinsaures Bleioxyd u. s. w., mit Kali, Natron, Barythydrat geglüht, ihm stets sehr bemerkbare Mengen von Ammoniak geliefert haben.“

Faraday hat bei Anstellung dieser Versuche die höchste Sorgfalt auf die Reinheit der benutzten Reagentien angewandt. Es blieb daher nur noch übrig, zu untersuchen, ob die von Faraday beobachtete Erscheinung einen Einfluss auf das analytische Verfahren von Varrentrapp und Will haben könnte. Die folgenden Versuche scheinen mir keinen Zweifel darüber zu lassen.

Varrentrapp und Will haben Zucker angewandt, um während der Verbrennung eine zu schnelle Absorption des Ammoniaks durch die Chlorwasserstoffsäure zu verhindern; mir hat jedoch der Zucker, in dem gewöhnlichen Apparate mit dem Natronkalk verbrannt, stets kleine Quantitäten von Platinsalmiak geliefert, welche man, wie man sehen wird, nicht vernachlässigen darf. Hierbei kann das Ammoniak nur aus dem Stickstoff der in der Röhre enthaltenen atmosphärischen Luft gebildet werden, und nicht aus den angewandten Reagentien herrühren.

Das Gemenge von Natronkalk, welches ich angewandt habe, war bereitet worden, indem 2 Theile gebrannter Kalk mit einer wässrigen Auflösung von einem Theil kaustischem, frisch geschmolzenem Natron gelöscht und bei starker Rothglühhitze in einem irdenen Tiegel mit der gehörigen Vorsicht geglüht worden waren. Die Masse wurde schnell gepulvert und erhitzt, um die Feuchtigkeit, welche sie dabei hätte anziehen können, zu vertreiben, und noch heiss in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel gebracht.

70 Gr. dieses völlig weissen Gemenges wurden in einer Verbrennungsröhre eine Stunde lang geglüht, während ein Luftstrom, der durch Schwefelsäure gewaschen wurde, hin-

*) Pogg. Ann. III. 455.

durchging. Die aus der Röhre austretende Luft ging durch einen mit Chlorwasserstoffsäure gefüllten Kugelapparat; die Flüssigkeit wurde nach Beendigung des Versuches mit Platinchlorid vermischt und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet; nach dem Erkalten löste sich die Masse völlig in ätherhaltigem Alkohol, und das Filter, durch welches die Lösung filtrirt wurde, hinterliess nach dem Verbrennen nur 0,00175 Gr. Asche und Platin.

Bei einem zweiten Versuche, in welchem 57 Gr. des Gemenges angewandt wurden, blieben 0,0015 Gr. Asche und Platin zurück.

Diese beiden Versuche zeigen hinreichend, dass weder das Gemenge noch das Platinchlorid, welches angewandt worden war, unter den gewöhnlichen Umständen Ammoniak liefern konnten. Dennoch will ich die Versuche angeben, welche ich mit der Platinlösung noch zur Sicherheit anstellte.

Bevor ich den Platinschwamm in Königswasser auflöste, wusch ich denselben mit kochendem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wurde, denn nach den interessanten Beobachtungen von Varrentrapp und Will hält der Platinschwamm immer eine kleine Menge Salmiak zurück, welche durch Glühen nicht ausgetrieben werden kann. Zu dem daraus dargestellten Platinchlorid setzte ich eine Auflösung von Salmiak, welche 0,18975 Gr. des Salzes enthielt; daraus erhielt ich 0,792 Gr. Platinsalmiak, bei 110° getrocknet. Diese Menge entspricht 0,0502 Gr. Stickstoff, während die angewandte Salmiakmenge 0,0501 Gr. Stickstoff enthielt. Beim Glühen des Platinsalmiaks blieben 0,35025 Gr. Platin zurück; es hätten 0,35026 Gr. zurückbleiben sollen.

Hierauf ging ich zu den Versuchen mit dem Zucker über.

1) 1 Gr. dieses weissen Zuckers wurde in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre *) mit dem alkalischen Gemenge verbrannt. Dabei wurde dasselbe Verfahren und dieselbe Sorg-

*) Die angewandten Röhren hatten die gewöhnlichen Dimensionen. Ihre Länge schwankte zwischen 0,50 — 0,55 M. Ihr Durchmesser zwischen 0,010 und 0,015M. Ihr Inhalt zwischen 0,55—0,70 Cb. C. Das Gewicht des Gemenges schwankte zwischen 71 und 55 Gr.

falt angewandt wie bei einer stickstoffhaltigen Substanz. Spitze der Röhre wurde jedoch nicht abgebrochen, um je Zutritt der äussern atmosphärischen Luft zu vermeiden. D noch wurde Platinsalmiak in glänzenden gelben Krystallen halten, welcher nach dem Glühen 0,089 Gr. Platin hinterli entsprechend 0,0153 Gr. Stickstoff.

2) 2 Gr. Zucker gaben auf gleiche Weise 0,10725 Platin, oder 0,0153 Stickstoff.

3) 1,500 Gr. sehr schön krystallisirter Zucker ga 0,104 Gr. Platin, oder 0,0149 Gr. Stickstoff.

4) 0,500 Candiszucker gaben 0,0525 Gr. Platin, e 0,0075 Gr. Stickstoff.

5) 0,250 Gr. Candiszucker gaben 0,02650 Gr. Pl oder 0,0038 Gr. Stickstoff.

Angewandter Zucker.		Erhaltener Stickstoff.	p.C.
0,250	gaben	0,0038	1,52
0,500	—	0,0075	1,50
1,000	—	0,0127	1,27
1,500	—	0,0149	1,00
2,000	—	0,0153	0,75.

Man sieht, dass bei Anwendung von 0,250 Gr. bis 1 Zucker die erhaltene Stickstoffmenge ziemlich proportional angewandten Menge der Substanz ist; über 1 Gr. steigt n mehr die Stickstoffmenge in dieser Art.

Auch bei der Verbrennung von Stearin erhielt ich A moniak; aus 1 Gr. nämlich 0,06475 Gr. Platin oder 0,0 Stickstoff.

Wenn das Ammoniak aus der Luft in der Verbrennur röhre herrührte, so musste eine Atmosphäre von Wasser dasselbe ausschliessen. Ich liess daher vor der Verbrenn drei Viertelstunden lang einen starken Strom von Wasser durch die Verbrennungsröhre streichen, welcher durch Schv felsäure und sodann durch eine Quecksilberchloridlösung g Die angewandte Schwefelsäure war durch Kochen mit schv felsaurem Eisenoxyd von dem Stickstoffoxyd befreit. Denn wurde Platinsalmiak erhalten, welcher 0,03375 Gr. Platin l terliess, oder 0,0048 Gr. Stickstoff entsprach.

Ueberzeugt, die Wasserstoffentwickelung habe nicht la genug gedauert, um den Apparat völlig von der atmosph

schen Luft zu befreien, setzte ich bei einem zweiten Versuch dieselbe sechs Stunden fort, dennoch erhielt ich bei 1 Gr. Zucker 0,034 Gr. Platin aus dem erzeugten Platinsalmiak, oder 0,0048 Gr. Stickstoff, also genau die vorige Menge.

Aus diesen Versuchen erhellt, da in beiden Fällen, in welchen der Wasserstoffstrom so verschieden lange Zeit anhielt, Platinsalmiak erhalten wurde, dass ein sehr lange fortgesetzter Wasserstoffstrom aus dem Apparate nur eine bestimmte Quantität Luft austreiben kann, während in beiden Versuchen ungefähr 4 Cb. C. Stickstoff in den Poren des Gemenges condensirt blieben. Dieser Condensationszustand muss, meiner Meinung nach, dem *Status nascens* sehr nahe stehen und den Stickstoff sehr geeignet machen, Verbindungen einzugehen.

Natürlich müssen, eben so wie stickstofffreie Substanzen Ammoniak liefern können, auch schwer verbrennliche stickstoffhaltige einen Ueberschuss von Ammoniak geben, indem sie auf Kosten des Stickstoffes der Luft durch die Einwirkung des Natrons zuerst Cyan und sodann Ammoniak erzeugen. Die vor Kurzem durch Manzini entdeckte Basis, das Cinchovin *), erlaubte mir, diess ausser Zweifel zu setzen. Diese Substanz kann nur mit chromsaurem Bleioxyd im Sauerstoffstrom verbrannt werden. Nach Manzini's Analysen besteht sie aus:

C_{46}	=	3450,00	69,80
H_{54}	=	337,50	6,83
N_4	=	354,08	7,16
O_8	=	800,00	16,21
		4941,58	100,00.

Die gewöhnlichen Analysen gaben 7,23; 7,39; 7,69 p.C. Stickstoff, drei Analysen nach der Methode von Varrentrapp und Will gaben:

1) 0,502 Gr. gaben 0,949 Gr. Platinsalmiak = 11,95 p.C. N.
2) 0,389 — — 0,716 — — = 11,57 —

In beiden Fällen wurde, um eine zu schnelle Absorption zu vermeiden, etwas Zucker hinzugesetzt. Bei der dritten Bestimmung geschah diess nicht.

3) 0,46225 Gr. gaben 0,700 Gr. Platinsalmiak, oder 9,6 p.C. N.

Der geglühte Salmiak hinterliess 0,311 Gr. Platin, statt

*) S. die folgende Abhandlung. D. R.

0,309 Gr. Die letzte Analyse war ohne die geringste Ursache eines Vorwurfs ausgeführt, und dennoch zeigte sie gegen die ältere Methode eine so beträchtliche Abweichung.

Wir sehen daraus, dass die Methode von Varrentrapp und Will, den Stickstoff zu bestimmen, in vielen Fällen sehr gut angewandt werden kann, wie sie auch von mehreren anderen Chemikern schon mit Vortheil benutzt worden ist; doch, glaube ich, können sehr erhebliche Fehler entstehen, wenn man mit stickstofffreien Körpern zu thun hat und mit solchen stickstoffhaltigen, welche viel Kohle enthalten und schwierig durch Alkalien zu verbrennen sind.

Endlich kann noch ein zweiter Fehler entstehen, nämlich durch Reduction einer kleinen Menge Platinchlorid zu Platinchlorür durch den ätherhaltigen Alkohol (1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol).

Ich habe öfter bemerkt, dass beim Uebergiessen des bis zur Trockne abgedampften Platinchlorids mit der ätherischen Flüssigkeit, und selbst in der Kälte, sich augenblicklich ein grünlich-gelbes Pulver abscheidet, welches unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniak ist, ganz wie das Platinchlorür. Dadurch wird das Gewicht des Platinsalmiaks und also auch das des berechneten Stickstoffes vermehrt. Daher bleibt auch beim Glühen des Platinsalmiaks zuweilen mehr Platin zurück, als der Rechnung nach sollte, auch bei Anwendung eines sehr reinen Platinchlorids. Ich glaube, diese Reduction wird sehr begünstigt durch die Kohlenwasserstoffe aus dem Aether, welche bei der Verdampfung so lange Zeit mit dem Ueberschusse des Platinchlorids zusammenkommen.

Man sieht, dass die Fehlerquellen dieses neuen Verfahrens stets geeignet sind, den Stickstoffgehalt etwas höher anzugeben; ich kann es mir daher nicht erklären, wie Varrentrapp und Will bei verschiedenen Analysen stets etwas weniger Stickstoff, als die Rechnung angiebt, gefunden haben. Bei dem Melamin, wo sie ein gleiches Gewicht Zucker wie Substanz mit dem Gemenge mischten, 0,418 Gr., erhielten sie

6,22 p.C. N. Die Formel fordert 66,56, und diese Quantität acker giebt schon für sich 1,6 p.C. Stickstoff *).

Ich suchte mir zu erklären, auf welche Weise eine nicht ickstoffhaltige Substanz Ammoniak beim Glühen mit Alkalien zeugen könnte, und es war besonders die Frage, ob sich der ntwickelte Wasserstoff unmittelbar mit dem Stickstoffe der atmosphärischen Luft zu Ammoniak verbände, oder ob der Kohlenstoff zuerst Cyan erzeuge, welches sodann in Ammoniak bergehe? Dieses letztere war mir das Wahrscheinlichste **).

Ich verbrannte 1,500 Gr. Zucker mit dem alkalischen Gemenge und leitete während der Verbrennung ganz langsam einen urch Schwefelsäure gewaschenen Strom von atmosphärischer Luft inüber. Ich erhielt 0,069 Gr. Platin oder 0,0099 Stickstoff, ährend dieselbe Zuckermenge in verschlossenen Röhren 0,0149 r. Stickstoff gab. Erleichtert man die Verbrennung, so verindert sich die Ammoniakbildung; es ist also der Kohlenstoff, elcher den Fehler hervorbringt.

Ich leitete reinen Stickstoff über den verbrennenden Zucker, ne die Ammoniakmenge zu vermehren; die Reaction ist also ne Folge der Einwirkung des Kohlenstoffes im *Status nascens* id des in den Poren des Gemenges condensirten Stickstoffes.

Faraday zeigte in seiner Abhandlung *„über die Bildung s Ammoniaks"*, dass das Eisen, das Zink und im Allgemein die leicht oxydabeln Metalle, mit Kali geschmolzen, Amoniak entwickeln, und selbst in einer Atmosphäre von Wasrstoffgas.

Ich habe gefunden, dass reine Eisenfeile in concentrirter alilauge schon bei 130° reichlich Wasserstoffgas entwickelt id zugleich einen sehr deutlichen Ammoniakgeruch, wenn man ngefähr 20 Gr. Kali anwendet. Diese Ammoniakentwickelung ört aber gänzlich auf, wenn man den Versuch in einer Atosphäre von reinem Wasserstoffe anstellt, den man durch

*) Um einen Säureverlust durch die hindurchstreichenden Gase aus em von Varrentrapp und Will angewandten Kugelapparate zu ermeiden, habe ich die aus der letzten Kugel aufsteigende Glasröhre inger gemacht und noch einmal ausgeblasen.

**) Vgl. die Abhandlung über die Cyanbildung in dies. Journal XVI. 407.

Schwefelsäure, die von Stickoxyd frei ist, bereitet hat; und findet Ammoniakbildung statt.

Das Stickoxyd und der Wasserstoff geben zu interessanten Ammoniakbildungen Anlass.

Zusammen durch eine rothglühende Röhre geleitet, vereinigen sich beide Gase nicht. Substanzen indessen, welche geeignet sind, Gasarten zu condensiren, bewirken sofort die Bildung des Ammoniaks, z. B. liefert fein gepulverter Bimsstein das Gas in grosser Menge.

Bereitet man die Gasarten in einer Röhre, in der sich einige Gr. Eisenoxyd befinden, welches durch eine Spiritnslampe schwach erwärmt wird, so erglüht diess sogleich heftig und Ammoniak entweicht in Menge. Aus einem Apparate, welcher aus 2 Flaschen von 1 Liter Inhalt für die Entwickelung eines jeden Gases bestand, und bei 10 Gr. Eisenoxyd konnte so viel Ammoniak erhalten werden, dass in weniger als einer Stunde 25 Gr. rauchende Salzsäure gesättigt wurden.

Die Oxyde des Zinks, Zinns und Kupfers zeigen diese Erscheinung gleichfalls, doch in geringerem Maasse. Offenbar sind es die abwechselnden Reductionen und Oxydationen des Metalles im Gasstrome, welche die Verbindung des Wasserstoffes mit dem Stickstoffe einleiten.

IV.

Ueber das Cinchovin.

Von

J. MANZINI.

(Auszug.)

(Compt. rend. Tom. XV. p. 105.)

Die Jaën-Chinarinde des Handels, welche auch unter dem Namen der *weissen China* von Condamine vorkommt und die Rinde von *Cinchona ovata* aus der Flora von Peru ist, wurde lange Zeit nicht, wie die ächte Chinarinde, als fiebervertreibend angesehen und später in der Medicin verworfen. Ich habe in der That weder Chinin noch Cinchonin in ihr entdecken können, aber das Vorkommen einer neuen vegetabilischen Basis festgestellt, welche ich *Cinchovin* oder *Quinovin (Quina ovata)* nennen und in Folgendem beschreiben werde.

Die Bereitung des Cinchovins ist genau dieselbe wie die s Chinins. Diese Basis stellt weisse geruchlose verlängerte ismatische Krystalle dar, von einem bittern Geschmacke, der ch, in Folge der geringen Löslichkeit dieser Substanz, erst nach ngerer Zeit entwickelt. Alkohol löst sie sehr gut auf, besonders in der Wärme, Aether löst sie weniger leicht auf, in asser ist sie beinahe unlöslich. Die verdünnten Säuren lösen sie auf und bilden Salze, welche gewöhnlich sehr leicht rystallisiren, in Alkohol sehr löslich sind, auch in schwachem, asser in der Wärme als in der Kälte, und deren Lösungen urch Alkalien und ihre kohlensauren Verbindungen, die das inchovin daraus abscheiden, ferner durch Jodkalium, Platinhlorid, Goldchlorid und durch Chlorverbindungen anderer Metalle niedergeschlagen werden. Ammoniak schlägt auch die alze des Cinchovins nieder und scheidet die Basis aus, aber ur ein Theil des Cinchovins schlägt sich als unlöslich nieder, esonders wenn der Ueberschuss des Ammoniaks beträchtlich t, denn ein Theil der Basis bleibt gelöst durch Ammoniak nd bildet bei Verdunstung desselben dünne Nadeln. Auch die ortion des Cinchovins, welche sich niedergeschlagen hat und e ganz amorph ist, wandelt sich endlich in eine krystallinihe Masse von blendend weisser perlmutterartiger Farbe um. s bedarf 2 oder 3 Tage, um diese Erscheinung hervorzubrinen. Die Auflösung des Cinchovins in Alkohol ist sehr bitter, äut das geröthete Lakmuspapier und färbt Veilchensirup grün. is 150° langsam erhitzt, verändert das Cinchovin weder sein nsehen noch sein Gewicht. In einer Röhre bis zu 188° ertzt, schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, ohne sich zu erflüchtigen; bei dem Erkalten erstarrt es zu einer harzartigen lasse von der Farbe des Colophoniums, mit zersprungener Oberiche. In diesem Zustande ist sein Gewicht dasselbe wie vor em Schmelzen, und wenn man es von Neuem schmilzt, so findet an, dass sein Gewicht sich nicht ändert. Cinchovin gehört so nicht unter die Körper, welche nach der interessanten Beachtung Wöhler's in seiner Abhandlung *über die Lithofelinsäure* *) die merkwürdige Eigenschaft darbieten, zwei verschiedene Schmelzpuncte zu haben, je nachdem sie im amor-

*) Dies. Journ. XXV. 50.

phen oder im krystallisirten Zustande sich befinden. Das schmolzene und erstarrte Cinchovin ist auf gleiche Weise lö in kochendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten in K stallen ab. Gegen 190° zersetzt sich der Körper, bildet brenzliche, sehr stinkende Producte und lässt eine sehr v minöse Kohle zurück. Diese Versuche zeigen, dass das l stallisirte Cinchovin völlig wasserfrei ist. 4 Analysen h gegeben:

	1.	2.	3.	4.
Kohle	69,69	69,92	69,05	69,70
Wasserstoff	6,88	7,04	7,28	6,97
Stickstoff	7,23	7,39	7,62	7,23
Sauerstoff	16,20	15,65	16,05	16,10
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

C_{46}	= 3450,00	69,80
H_{54}	= 337,50	6,83
N_4	= 354,08	7,16
O_8	= 800,00	16,21
1 Aeq. Cinchovin	= 4941,58	100,00.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit denen der Versu Ausserdem wird die Genauigkeit dieser Formel durch Analyse des zweifach-schwefelsauren Cinchovins bestätigt. l ses Salz, welches man sehr leicht durch Auflösen der Basi der Wärme in einem kleinen Ueberschusse von sehr verdün Schwefelsäure und durch Krystallisation der Lösung erhält, folgende Resultate gegeben:

		Ber.	Gef.
C_{46}	= 3450,00	55,92	55,59
H_{58}	= 362,50	5,88	6,07
N_4	= 354,08	—	—
O_{10}	= 1000,00	—	—
$2SO_3$	= 1002,24	16,24	16,68
1 Aeq. zweifach-schwefels. Cinchov.	= 6168,82	100,00	100,00.

Die Formel dieses Salzes würde demnach sein:

$$2SO_3, C_{46}H_{54}N_4O_8 + 2H_2O.$$

V.

Zusammensetzung des Coniins.

Von

V. ORTIGOSA.

(Ann. der Chem. u. Pharm. B. XLII. S. 313.)

Kaustisches geschmolzenes Kali scheidet aus dem wasser-altigen Coniin dieses als eine oben aufschwimmende ölige Schicht b, welche, destillirt und mehrere Male so gereinigt, folgende usammensetzung zeigte:

,199 gaben 0,546 CO_2 und 0,218 aq., oder 75,44 C, 12,17 H,
,3318 — 0,904 — — 0,358 — — 74,92 C, 11,98 H.

Das in Alkohol und Aether unlösliche gelbe Platinchlorid-oppelsalz gab von 0,5152 an Platin 0,1511 oder 29,33 p. C. Pt. tomgew. des Coniins 1631,66.

0,3793 gaben 0,400 CO_2 und 0,1707 aq., od. 28,99 C, 5,00 H.
0,2795 — 0,2065 Platinsalmiak oder 4,69 N.
0,6068 — 0,1785 Platin oder 29,42 Pt.
0,4064 — 0,430 CO_2 und 0,1835 aq., od. 29,09 C, 5,02 H.
0,307 — 0,227 Platinsalmiak oder 4,55 N *).

Daraus folgt die Formel: $C_{16}H_{32}N_2, Cl_2H_2 + PtCl_4$.

C_{16}	= 1213,60	29,14
H_{34}	= 212,15	5,09
N_2	= 177,04	4,25
Cl_6	= 1328,00	31,90
Pt_1	= 1233,50	29,62
	4164,29	100,00.

Das wasserfreie Coniin enthält demnach $C_{16}H_{32}N_2$.

C_{16}	= 1213,60	76,31
H_{32}	= 199,67	12,55
N_2	= 177,04	11,14
	1590,31	100,00.

Das reine Coniin lässt sich bei 212° unverändert überdestilliren; athält es Wasser, so bleibt eine harzige Masse zurück. Es ist ine starke Basis und schlägt wie Ammoniak die Zinn-, Queck-ilberoxydul- und Eisenoxydsalze nieder; scheint selbst das Am-oniak auszutreiben. Silbersalze werden reducirt. Mit schwe-

*) C = 75,85.

felsaurem Kupferoxyd giebt es einen in Wasser wenig, leicht in Aether und Alkohol löslichen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid eine in Wasser, Aether und Alkohol unlösliche weisse pulverförmige Verbindung, welche sich schon bei 100° zersetzt und gelb wird. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet eine wässrige Coniinauflösung erkennbare octaëdrische Krystalle.

VI.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin.

Hr. Will hat durch Zusammenbringen von schwefelsaurem Chinin mit schwefelsaurem Eisenoxyd in Auflösung in dem Atomenverhältniss und Selbstverdunstung kleine, vollkommen regelmässige farblose Octaëder erhalten, welche Chinin und Eisenoxyd enthielten. Aus der Mischung von schwefelsaurem Cinchonin, Brucin und schwefelsaurem Eisenoxyd waren die organischen Salze für sich herauskrystallisirt (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. 111*).

VII.

Ueber die Zusammensetzung der Phosphorsäure und ihrer Verbindungen.

Von

LONGCHAMP.

(*Compt. rend. T. XV. p. 65.*)

Diese Arbeit hat den Zweck, zu zeigen, dass die Phosphorsäure PO_2 und nicht, wie man annimmt, P_2O_5 ist, ferner, dass in den phosphorsauren Salzen der Sauerstoff der Säure nur 2mal so viel als der der Basis beträgt und nicht $2\frac{1}{2}$mal.

Die phosphorsauren Salze sind zu wichtig, als dass sie nicht die Aufmerksamkeit erregen sollten, aber, wie die Chemiker leicht begreifen werden, ist diess um so mehr der Fall, da es sich nicht blos um die phosphorsauren Salze handelt; denn die Verbindung dieser Art Salze schliesst nothwendig diejenigen mit ein, welche durch eine Säure gebildet werden, deren Formel R_2O_5 ist, d. h., wenn man die schwefelsauren und

Mensauren Salze ausnimmt, beinahe alle Hauptgattungen von lizen, deren Zusammensetzung hierdurch mit in Frage geellt wird.

In den älteren wie in den neueren Tabellen stellt Berzeus folgende Verhältnisse des krystallisirten phosphorsauren atrons auf:

Natron 17,88, Phosphorsäure 20,40, Wasser 61,72.

Im 3. Bande seiner *Chemie* führt er ein Resultat von Clarke i, welches, wie er sagt, ganz unerwartet war und aus welchem schliesst, dass das phosphorsaure Natron nicht 61,72 Wasser thalte, sondern vielmehr 64,15. In meiner Arbeit über die nalyse der Phosphorsäure und phosphorsauren Salze (1823) ibe ich 64,00 angegeben.

Man kann daher jetzt nicht mehr bestreiten, dass das phosiorsaure Natron ein grösseres Verhältniss von Wasser enthalte, s es in den Tafeln von Berzelius angegeben worden ist. us diesem Umstande kann man allein schliessen, dass die anenommene Zusammensetzung der phosphorsauren Salze falsch i, denn anstatt 38,28 wasserfreies Salz in 100 Th. krystallirtem Salze zu haben, findet man nicht mehr als 36,00, ein nterschied von 2,28. Rechnet man diese Differenz der Basis 17,88) zu, so wird man folgende Zusammensetzung des phoshorsauren Salzes erhalten:

Natron	43,34,	Sauerstoff	11,09
Phosphorsäure	56,66,	Sauerstoff	31,75,

nd der Sauerstoff der Säure verhält sich zu dem der Basis ie 11:32 oder 1:3.

Rechnet man die Differenz zur Säure (20,40) hinzu, so rhält man ein phosphorsaures Salz von der Zusammensetzung:

Natron	49,66,	Sauerstoff	12,70
Phosphorsäure	59,34,	Sauerstoff	28,21,

nd der Sauerstoff der Säure verhält sich zu dem der Basis ie 12,7:28,2, anstatt wie 12,7:31,75, wie es das Verhältniss on 1:2,5 fordern würde. Also aus dem Grunde allein, dass as phosphorsaure Natron 64,00 Wasser anstatt 61,72 enthält, muss ian schliessen, dass in den phosphorsauren Salzen der Sauerstoff ler Säure nicht $2\frac{1}{2}$mal so viel als der der Basis beträgt, und iess habe ich schon 1823 aufgestellt.

Um zu wissen, ob man auf die Säure oder auf die Basis

diese Differenz 2,28 übertragen müsse, analysirte ich vermittelst des salpetersauren Baryts und Chlorbaryums das krystallisirte phosphorsaure Natron.

Um diese Analyse durch die des phosphorsauren Baryts zu controliren, löste ich einen Theil dieses phosphorsauren Salzes in Salpetersäure auf, einen andern in Chlorwasserstoffsäure, und diese beiden Lösungen, durch Schwefelsäure gefällt, gaben ein Gewicht des schwefelsauren Salzes, woraus ich schloss, dass der phosphorsaure Baryt zusammengesetzt ist aus: Baryt 69,37, Phosphorsäure 30,63, was mir zeigte, dass 100 krystallisirtes phosphorsaures Natron 18,78 Säure enthalten. Ich hätte nur 18,12 erhalten sollen (20,40 — 2,28 = 18,12), aber wahrscheinlich ist ein wenig Baryt in der frei gewordenen Phosphorsäure oder in der zur Auflösung angewandten Säure, Salpetersäure oder Salzsäure, aufgelöst geblieben. Wie dem auch sei, man sieht, dass der Verlust 2,28 auf die Säure und nicht auf die Basis überzutragen ist, und dass das wasserfreie phosphorsaure Natron zusammengesetzt ist: Natron 49,67, Phosphorsäure 50,33.

Um die Zeit 1823, wo ich diese Resultate erhalten hatte, kam ich auf das Gesetz, welches ich seitdem bekannt gemacht habe, dass zwischen den entgegengesetzten Elementen es nur 3 Verbindungen geben kann:

$$A_2B, AB. AB_2.$$

A bezeichnet das elektro-positive Element, B das elektronegative.

Meine erste Sorge war, die über die phosphorsauren Salze erlangten Resultate diesem Gesetze zu unterwerfen, und ich sah, dass ich hieraus ganz befriedigende Resultate erhielt. Ich nahm daher 2 At. Sauerstoff in der Phosphorsäure statt $2\frac{1}{2}$ At. an.

Da die 49,67 Natron in 100 phosphorsaurem Natron 2 At. Natron darstellen, deren Atomgewicht 781,97 beträgt, so werden die 50,33 Säure ein Atomgewicht von 792,18 vorstellen, welches das von 2 At. Phosphorsäure sein muss. Zieht man 400 von 792,18 ab, so bleibt 392,18 für das doppelte Atom des Phosphors und 196,09 für das einfache Atom. Berzelius giebt 196,14 an. Da 792,18 Säure 400 Sauerstoff enthalten, so werden 50,33 davon 25,41 enthalten, und die Zusammensetzung des phosphorsauren Natrons würde sein:

Natron	49,67,	Sauerstoff	12,70
Phosphorsäure	50,33,	Sauerstoff	25,41.

Man kann durch Versuche nicht mathematisch genauere Resultate erhalten, und man wird sehen, dass die Zusammensetzung des phosphorsauren Baryts eben so genaue Resultate giebt. 6 Gr. phosphorsaures krystallisirtes Natron, welche nach der oben gegebenen Analyse 1,087 Säure enthalten, gaben 3,7 phosphorsauren Baryt; demnach besteht dieses Salz aus:

Baryt	2,613	70,62,	Sauerstoff	7,38
Phosphorsäure	1,087	29,38,	Sauerstoff	14,84.

Man sieht aus diesen Resultaten, dass in den phosphorsauren Salzen der Sauerstoff der Säure 2mal so viel als der der Basis beträgt, wenn man P_2O_4 statt P_2O_5 annimmt.

Aber warum P_2O_4 statt PO_2? Man wird den Grund davon in der Zusammensetzung der wasserfreien Phosphorsäure finden und sich zugleich überzeugen, dass die von mir angegebene Zusammensetzung die verschiedenen Eigenschaften dieser Säure erklärt, was bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft nicht möglich war; denn da nach der Annahme der Chemiker die bis zum Rothglühen erhitzte Phosphorsäure ihre Natur nicht verändert, warum fällt sie die Silbersalze weiss, während die nicht erhitzte Säure sie gelb fällt, warum schlägt die geglühte Säure das Albumin nieder, was dagegen die nicht geglühte auflöst? Alles diess erklärt sich durch meine Theorie, denn die geglühte Säure hat, wie man alsbald sehen wird, ihre Natur geändert.

$2(PO_2)$ ist die Säure, welche durch die Verbrennung des Phosphors in trocknem Sauerstoffe entsteht; es ist dieselbe, welche durch Weissglühen des phosphorsauren Ammoniaks erhalten wird. Im letztern Falle ist sie glasartig, löst sich in Wasser nur nach längerer Berührung mit dieser Flüssigkeit, aber während dieser Zeit hat sie ihre Natur geändert. Es sei $2(PO_2)$ mit $2(H_2O)$ verbunden, so hat man:

$$(c)\ (PO_2, H_2O_2) + (PO, H_2O).$$

Man sieht, dass eins dieser beiden Atome von $2(PO_2)$ 1 At. Sauerstoff verloren hat, welches sich verbindet mit 1 At. Wasser, um das zu bilden, was ich *Hydrogenoxyd* (oxygenirtes Wasser) nenne. Diess ist der Grund, weshalb immer 2 At. Phosphorsäure in die Zusammensetzung der phosphorsauren Salze eingehen. Wenn man sie bis 215° erhitzt, so bleibt $(PO_2, H_2O_2) + PO$ (b) zurück und es entwickelt H_2O aus dem zweiten

Gliede der Formel (c). Erhitzt man diese neue Säure bis zum Rothglühen, so wird H_2O des ersten Gliedes entfernt und das zweite O des H_2O_2 geht auf OP des zweiten Gliedes der Formel über (b), um die ursprüngliche Säure $2(PO_2)$ wieder zu erzeugen. Wir haben demnach:

(a)	$2PO_2$	Metaphosphorsäure,
(b)	$(PO_2, H_2O_2) + PO$	Pyrophosphorsäure der sauren pyrophosphorsauren Salze,
(c)	$(PO_2, H_2O_2) + (PO, H_2O)$	Pyrophosphorsäure der neutralen pyrophosphorsauren Salze,
(d)	$(PO_2, H_2O_2) + (PO, H_2O) + H_2O$	Säure der neuen, von Graham gefund. phosphorsauren Salze.

Ich weiss wohl, dass diese Formeln das Gefühl einer grossen Anzahl der Chemiker verletzen werden; aber seien sie gegründet oder nicht, oder sei die Theorie über die Wasserstoffsäuren, woher sie entlehnt sind, angenommen oder verworfen, so ist nichts gewisser, als dass, alle theoretischen Gründe bei Seite, die Wage uns überzeugt, dass die Phosphorsäure nicht aus P_2O_5 zusammengesetzt ist, sondern aus PO_2, und dass in den phosphorsauren Salzen der Sauerstoff der Säure nicht $2\frac{1}{2}$mal so viel als der der Basis beträgt, sondern nur 2mal so viel.

Man sieht, dass die in der Tabelle aufgeführten Zahlen sehr genauer sind und dass man die Zusammensetzung eines jeden phosphorsauren Salzes erhalten wird, wenn man ein Doppelatom Phosphorsäure = 792,18 mit 2 At. Basis verbindet.

VIII.
Ueber die Zusammensetzung des phosphorsauren Natrons.

Von

MALAGUTI.

In Bezug auf vorstehende Abhandlung bemerkt Hr. Maaguti (*Compt. rend. T. XV. No. 5*), dass er sich vor eiiger Zeit mit der Analyse des krystallisirten phosphorsauren latrons beschäftigt habe und dass seine Resultate in Bezug auf as Wasser mit denen von Clarke und in Bezug auf die äure mit denen von Longchamp übereinstimmten, dass : aber dennoch nicht mit letzterem Chemiker darin übereinimmen könne, dass die Phosphorsäure blos 4 At. Sauerstoff ithalte. Es genügt, sagt er, die gefundenen Zahlen mit den erechneten zu vergleichen, um zu sehen, dass, wenn die Zummensetzung des phosphorsauren Natrons unrichtig ist, diese nrichtigkeit sich nicht auf die Natur der Phosphorsäure bezieht.

	Clarke.	Longchamp.	Malaguti.	Ber. Zusammensetzung.
Vasser	64,15	—	64,25 = 27HO	3037,0 = 64,46
hosphorsäure	—	18,78	18,80 = $1PhO_5$	892,3 = 18,94
atron	—	—	16,71 = 2NaO	781,7 = 16,60.

Es scheint mir sogar, dass die Versuche des Hrn. Longhamp die alte Zusammensetzung der Phosphorsäure bestätien. Was dagegen die Zusammensetzung des phosphorsauren ätrons betrifft, so scheint mir erwiesen zu sein, dass dieses alz weder 24 noch 25 At. Wasser, sondern 27 enthält, und da ieses Salz 1 At. basisches Wasser enthält, so muss seine Forel sein: $P_2O_5, 2NaO, H_2O + 26H_2O$. Ich zweifle nicht, dass ie Differenz zwischen den gefundenen Zahlen und der Beechnung davon herrührt, dass die Atomgewichte des Natriums nd Phosphors nicht vollkommen genau bestimmt sind. Uebriens scheint mir die Differenz für eine so bedeutende Menge Wasser unbeträchtlich zu sein.

Folgendes sind die Details meiner Analysen:

3,820 krystallisirtes phosphorsaures Natron gaben nach anhaltendem Glühen 1,370 Rückstand, Verlust 2,45 Gr. = 64,25 p.C.

5,012 krystallisirtes phosphorsaures Natron, durch essig-

saures Bleioxyd zersetzt, gaben 3,895 phosphorsaures Bleioxyd, Phosphorsäure 0,944 = 18,80 p. C.

Die abfiltrirte Flüssigkeit gab, mit Schwefelsäure eingetrocknet, 1,922 schwefelsaures Natron, Natron 0,842 = 16,71 p. C.

Das phosphorsaure Bleioxyd (3,895), in schwefelsaures verwandelt, wog 4,011 Gr., welche 2,950 Bleioxyd entsprechen. Zieht man diese von den 3,895 Gr. des phosphorsauren Salzes ab, so bleiben 0,945 Gr., welche den wahren Phosphorsäuregehalt des phosphorsauren Bleioxyds darstellen.

IX.

Darstellung des Selens.

Hr. Prof. Wöhler giebt für die Darstellung des Selens aus dem Selenblei folgende einfache Vorschrift *):

Das gepulverte, mit verdünnter Salzsäure ausgezogene und getrocknete Erz wird mit seinem gleichen Gewichte geglühtem (kohlehaltigem) Weinstein, mit grobem Kohlenpulver bedeckt, eine Stunde lang mässig geglüht, nach dem Erkalten schnell in einer warmen Schale zerrieben, mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, als dieses noch gefärbt abläuft, wobei die Masse stets von Wasser bedeckt sein muss. Die erkaltete Selenkaliumlösung setzt alsbald eine Haut von Selen ab, welche sich, wenn sie niedersinkt, erneut, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Durch Destillation reinigt man das noch nicht ganz reine Selen. Eine kleine, in der Flüssigkeit wahrscheinlich als selenigsaures Kali zurückbleibende Menge wird durch schweflige Säure, Erhitzen und Uebersättigung mit Salzsäure gewonnen. Oft enthält das Selenblei auch nicht unbeträchtliche Mengen von Silber, welches durch Zusammenschmelzen der ausgelaugten kohligen Masse mit kohlensaurem Kali als silberhaltiges Blei erhalten wird, aus dem das Blei leicht abgetrieben werden kann.

Hr. Prof. Otto **) hat aus dem Schlamme der Bleikammern an Harzer Schwefelsäure-Fabriken, welche die schwef-

---

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. 122.

**) Ebend. XLII. 346.

lige Säure, die beim Rösten der Rammelsberger Erze entweicht, zur Schwefelsäure-Darstellung benutzen, bedeutende Quantitäten Selen gewonnen, aus 500 Gr. Schlamm gegen 20 Gr. Selen. Neben diesem ist Quecksilber, Antimon, Kupfer, Eisen, sehr viel Blei und nur wenig Zink darin enthalten. Die Schwefelsäure selbst enthält Arsenik. Das Selen wurde auf folgende Weise daraus dargestellt: Der mit Wasser ausgelaugte Schlamm wird getrocknet und mit Königswasser und etwas Schwefelsäure digerirt, die Säure grösstentheils abgeraucht und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Schwefligsaures Ammoniak schlägt aus der Auflösung ein weisses oder röthliches Pulver nieder, welches Quecksilber, Chlor und Selen enthält. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man concentrirte Schwefelsäure, wobei das Selen als dunkelrother Niederschlag erscheint. Concentrirte Schwefelsäure mit schwefligsaurem Ammoniak ist ein sehr empfindliches Reagens und gutes Abscheidungsmittel für das Selen. (Vor mehreren Jahren fand ich, dass eine sehr unreine rauchende Schwefelsäure durch Zusatz von Ammoniak Selen fallen liess, sie enthielt gleichfalls schweflige Säure. Md.)

X.

Ueber Dreifach-Eisenoxydhydrat und über Quellerz, ein neues Mineral.

Von

R. HERMANN.

In Russland, namentlich im Gouvernement von Nishnei Nowgorod, findet sich häufig eine Art von Eisenstein, die mir durch ihren grossen Wassergehalt auffiel, und die ich deshalb näher untersuchte.

Dieser Eisenstein gehört sowohl seiner äussern Beschaffenheit, als seinen Lagerungsverhältnissen nach zur Gattung des Raseneisensteines, unterscheidet sich jedoch von den bisher bekannten drei Arten dieser Gattung, nämlich vom Morasterz, Sumpferz und Wiesenerz, durch eine abweichende chemische Zusammensetzung, weshalb ich diesem Erze den Namen *Quellerz* gegeben habe.

Das Quellerz findet sich hier in Russland häufig in Sümpfen in Schichten von verschiedener Mächtigkeit von der Dicke von einigen Zollen bis zur Dicke von mehreren Fussen, nicht fern von der Oberfläche.

Farbe rostbraun, in's Schwärzlichbraune;

derb, in graupigen, knolligen, durchlöcherten Stücken;

Bruch erdig und matt, stellenweise dicht und kleinmuschelig und dann glänzend von Fettglanz;

Strich rostbraun;

ist weich und spröde, nicht sonderlich schwer;

spec. Gew. wechselnd wegen verschiedener Einmengung von Sand.

Das Quellerz wird von Salzsäure schon in der Kälte leicht gelöst, wobei beträchtliche Mengen von beigemischtem Sande zurückbleiben.

Bei der Analyse gaben mir 2 Proben aus dem Gouvernement von Nishnei Nowgorod für 100 Theile folgende Zusammensetzung:

	1.	2.
Eisenoxyd	30,570	32,750
Phosphorsäure	2,930	3,500
Oxykrensäure	1,080	2,500
Manganoxyd	1,550	1,000
Wasser	13,870	13,000
Kieselerde, Thonerde, Magnesia	Spuren	Spuren
Sand	50,280	47,500
	100,280	100,250.

Um die Proportionen kennen zu lernen, in welchen das Eisenoxyd mit dem Wasser in diesem Mineral verbunden ist, haben wir zuvor zu untersuchen:

1) Wie viel Wasser enthält der im Mineral vorkommende mechanisch beigemengte Sand?

2) In welchen Verbindungen befinden sich die in dem Mineral vorkommende Phosphorsäure, Oxykrensäure und Manganoxyd?

Die erste Frage war leicht zu beantworten auf die Weise, dass man das Mineral mit Salzsäure auszog, den zurückblei-

benden Sand bei 80° R. trocknete und hierauf glühte. Man erhielt dabei für 100 Theile Sand 3,44 Th. Wasser.

In Betreff der zweiten Frage wurde angenommen, dass das Mineral zu betrachten sei als ein Gemenge von Manganoxydhydrat ($\overset{...}{Mn}\dot{H}$), wasserhaltigem neutralem phosphorsaurem Eisenoxyd ($\overset{...}{Fe}\overset{..}{P} + 6\dot{H}$) und dreifach-basischem oxykrensaurem Eisenoxyd ($\overset{...}{Fe}_3\overline{Oks} + 6\dot{H}$) mit Eisenoxydhydrat.

Die Zusammensetzung des letztern würde sich also finden, wenn man die Bestandtheile der erwähnten Gemengtheile von den Bestandtheilen des Quellerzes abzieht. Es bleibt dann eine Verbindung von Eisenoxyd mit Wasser, die bestehen würde:

	In No. 1 aus:	In No. 2 aus:	Im Mittel aus:	In 100 Th. aus:
Eisenoxyd	25,29	24,13	24,71	74,85
Wasser	9,14	7,46	8,30	25,15
	34,43	31,59	33,01	100,00.

Eine solche Verbindung entspricht dem Dreifach-Eisenoxydhydrat, denn dieses besteht aus:

		In 100 Th. Ber.	In 100 Th. Gef.
$\overset{...}{Fe}$ =	978,4	74,35	74,85
$\dot{H}_3$ =	337,4	25,65	25,15
Dreif.-Eisenoxydhydr.	1315,8	100,00	100,00.

Das Quellerz entsteht offenbar auf die Weise, dass sich aus mineralischen Sumpfwässern durch Einfluss der Luft quellsaures Eisenoxyd absetzt. Dieses verwandelt sich durch höhere Oxydation seiner Säure in oxykrensaures Eisenoxyd. Letzteres, welches seine Säure nur schwach gebunden enthält, verliert dieselbe entweder durch Vermoderung, oder wahrscheinlicher noch durch den Einfluss der in den Quellwässern enthaltenen Alkalien, und tauscht sie dabei gegen Wasser aus. Die Zusammensetzung des oxykrensauren Eisenoxyds entspricht der Formel:

$$\overset{...}{Fe}_3\overline{Oks} + 6\dot{H}.$$

Es treten also an die Stelle von 1 At. Oxykrensäure 3 At. Wasser, wodurch $\overset{...}{Fe}_3 + 9\dot{H}$ oder $3(\overset{...}{Fe} + 3\dot{H})$, mithin Dreifach-Eisenoxydhydrat entsteht.

Es finden sich also in der Natur 3 Verbindungsstufen von Eisenoxyd und Wasser, nämlich:

$\dddot{F}\dot{H}$ oder Einfach-Eisenoxydhydrat, kommt vor als verwitterter Schwefelkies, als Nadeleisenerz, Göthit, Pyrosiderit, Rubinglimmer und Lepidokrokit.

$\dddot{F}_2\dot{H}_3$ oder Anderthalb-Eisenoxydhydrat, findet sich als Eisenrost, Ocker, Brauneisenstein, Sumpferz, Raseneisenstein, Bohnenerz u. s. w.

$\dddot{F}e\dot{H}_3$ oder Dreifach-Eisenoxydhydrat, findet sich als Quellerz.

XI.

Ueber einige Amylverbindungen,

Von

GAULTIER DE CLAUBRY.

(Compt. rend. T. XV. p. 171.)

— — Die Untersuchungen des Hrn. Cahours haben die völlige Analogie des Kartoffelfuselöles mit dem Alkohol und dem Weingeist bewiesen, indessen fehlen noch einige Verbindungen, um sie vollständig erscheinen zu lassen. Durch Hrn. Robert de Many erhielt ich eine Quantität einer Flüssigkeit, welche sich bei der Gährung der Runkelrüben-Melasse abgesondert hatte, die zur Branntweingewinnung benutzt wurde, und fand, dass es durchaus Kartoffelfuselöl sei, eine Thatsache, die wohl interessant ist, da sie eine durchaus andere Pflanzenfamilie als Quelle dieses merkwürdigen Productes erkennen lässt.

Das rohe Product, welches durch Rectification des Alkohols aus der Melasse erhalten wird, ist flüssig, schwerer als dieser, von sehr durchdringendem Geruche, welcher die Respirationsorgane auf eine eigenthümliche Weise angreift, und von scharfem, ausserordentlich unangenehmem Geschmacke. Durch Schwefelsäure habe ich ein sehr complicirtes Gemenge daraus erhalten welches ich in folgende vier Verbindungen trennen konnte.

1) Eine farblose Flüssigkeit, welche bei 96° kocht, einen starken bittern Geschmack besitzt, einen lebhaften, durchdringenden, der Respiration nachtheiligen Geruch, löslich in Schwe-

felsäure ist und aus $C_{20}H_{22}O_2$ besteht, also der Aldehyd des Amyls wäre *).

2) Eine zweite ungefärbte, bei 170° kochende Flüssigkeit, geschmacklos, von angenehm ätherischem Geruche, in Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, besteht aus $C_{20}H_{22}O$, ist also der Aether des Amyls.

3) Eine andere Flüssigkeit siedet bei 160°, löst sich nicht in Schwefelsäure, färbt dieselbe nicht, besitzt einen Geruch nach faulen Kartoffeln, besteht aus $C_{20}H_{20}$ und ist demnach das Amylen.

4) Eine vierte Flüssigkeit von starkem, nicht bitterem Geschmacke und ätherischem Geruche schien mir aus $C_{20}H_{22}O_2$ zu bestehen, war jedoch wohl ein Gemenge von mehreren Substanzen.

Das Runkelrübenfuselöl selbst besteht, wie das der Kartoffeln, aus $C_{22}H_{24}O_2$.

XII.

Notiz über die fetten Materien der Wolle.

Von

CHEVREUL **).

(Compt. rend. Mai 1842. p. 783.)

In einem vor mehreren Jahren der Academie vorgelesenen Berichte gab ich an, dass sich in dem Fette der mit destillirtem Wasser gewaschenen Wolle zwei Stoffe befänden, die durch verschiedene Schmelzbarkeit von einander unterschieden seien. Ich nannte *Stearerin* denjenigen, der bei 45° weich und bei 60° ganz flüssig ist, und *Elaïerin* denjenigen, der bei 15° flüssig ist. Diese beiden Körper entsprechen durch den Unterschied der Schmelzbarkeit dem Stearin und Margarin und dem Oleïn der thierischen Fette, aber ich bemerkte, dass sie von diesen in Rücksicht der Einwirkung auf Alkalien merklich abwichen, da, wenn man sie 60 Stunden lang, mit ihrem doppelten Gewicht Kali in Wasser aufgelöst, über Feuer hält, man

*) Der Aldehyd des Amyls ist, wie man sieht, isomerisch mit dem Zimmtöl.

**) Vgl. dies. Journ. XXII. 227.

nicht erreichen kann, sie in lösliche Seife überzuführen, wie diess bei Stearin, Margarin und Oleïn stattfindet; dagegen erhält man sie als Emulsion, welche, durch Säuren zersetzt, keine eben grosse Veränderung erlitten zu haben scheint, wenigstens wenn man aus der Schmelzbarkeit schliessen darf. Da ich nun diesen Unterschied verfolgte, betrachtete ich die Resultate meiner Experimente nicht als genau genug, um meinen Bericht dem Drucke zu übergeben, bevor ich nicht nochmals auf das Studium der Reactionen des fetten Körpers in der Wolle und des Kali's zurückgekommen wäre.

Wenn ich durch einen Zufall, der mich mehrerer Dekagrammen gereinigten Stearerins beraubte, diess zu thun auch noch heute nicht im Stande bin, da jenes Stearerin aus den Untersuchungen herrührte, die bis auf 12 Jahre zurückgehen, so bin ich doch zu solchen Resultaten gelangt, die geeignet sind, die fetten Stoffe der Wolle von allen bis jetzt bekannten fetten Stoffen zu unterscheiden.

1) Stearerin und Elaïrerin, welche 125 Stunden mit Wasser und ihrem doppelten Gewicht Kali in einer offenen Schale digerirt werden, liefern niemals eine Auflösung, wie diess bei Stearin, Margarin und Oleïn eintritt, wenn dieselben nur einige Stunden lang auf dieselbe Weise behandelt werden.

2) Das Stearerin und Elaïrerin zeigen jedoch eine merkliche Veränderung in ihren Eigenschaften, allein man kann dieselbe kaum bemerken, wenn man nur mit einigen Grammen arbeitet, und besonders, wenn man sich darauf beschränkt, die Schmelzbarkeit der fetten Substanzen zu untersuchen, nachdem man sie von dem Kali, womit sie digerirt wurden, durch Phosphorsäure getrennt hat.

3) Wenn man aber die wässrige saure Flüssigkeit, von welcher die fette Materie getrennt ist, und eben so das Wasser, womit man sie gewaschen hat, destillirt, so erhält man eine flüchtige Säure, deren Geruch mit dem der Phoceninsäure übereinkommt, die ich aus dem Fette des Delphins dargestellt habe.

4) Die flüchtige Säure mit diesem Geruche entwickelt sich bei der Entfettung der Wolle mit kohlensaurem Natron.

Ich habe sie in dem Schweisse wiedergefunden, den destillirtes Wasser aus ungewaschener Wolle zieht.

Diese Säure ist noch verschieden von einer andern, eben-

falls flüchtigen Säure, deren Geruch in dem Schweisse bemerklich angetroffen wird. Diese Säure findet sich latent in verschiedenen Materien, die ich aus der Wolle gezogen habe.

5) Die in Wasser unlösliche Materie, durch Phosphorsäure von dem Alkali getrennt, das mit Elaïerin oder Stearerin digerirt wurde, besteht:

a) Aus wenigstens zwei ungleich schmelzbaren Säuren, deren eine der Stearin- oder Margarin-, die andere der Oleïnsäure entspricht, aber sie haben keine so leicht zu erkennenden unterscheidenden Charaktere in Betreff der Schmelzbarkeit, der Krystallisation und so weiter, als jene.

Die Verbindungen der beiden Säuren aus den fetten Stoffen der Wolle mit den löslichen Alkalien gleichen vielmehr den Harzseifen als den aus thierischen Fetten bereiteten Seifen.

b) Aus einer oder zwei neutralen Substanzen, welche ich bis jetzt noch nicht vollkommen rein habe erhalten können.

Schlussfolgen.

I. Es finden sich zwei neutrale fette Stoffe in der Wolle, die durch ihren Schmelzpunct verschieden sind.

II. Durch Verseifung unter Luftzutritt reduciren sie sich in:

1) *eine flüchtige Säure*, die in Wasser löslich ist und deren Geruch und anderen Eigenschaften an die Phoceninsäure erinnern;

2) *in zwei in Wasser unlösliche Säuren*, die mehr Aehnlichkeit mit den sauren Harzen, als mit Stearin-, Margarin- und Oleïnsäure haben;

3) *in einen oder zwei neutrale Stoffe*, die in Wasser unlöslich sind.

Vermuthungen.

Wenn die Luft bei der Reaction des Kali's auf die fetten Substanzen der Wolle keinen Einfluss gehabt hat, würden diese dann nicht durch 3 Arten neutraler Körper gebildet?

Würde nicht jede dieser Arten durch eine der drei neuen, von mir angegebenen Säuren charakterisirt sein, die sich durch das Alkali zu gleicher Zeit mit einem neutralen fetten Körper bildete?

Wäre diese Annäherung gegründet, so würde sie eine bedeutende Annäherung der fetten Stoffe einerseits der Wolle, andrerseits des Cetins bewirken.

XIII.

Optische Untersuchung eines Stoffes, der das äussere Ansehen der natürlichen Manna hat und unter diesem Namen zu medicinischem Gebrauch in den Handel gebracht wird.

Von

BIOT.

(*Compt. rend. Janv. 1842. p. 49.*)

Hr. Pelouze hatte diesen Stoff schon chemisch geprüft und ihn zum Gegenstande einer Notiz gemacht, welche er kürzlich der *Société de pharm.* mittheilte. Er hat kein Mannit darin gefunden, sondern nur einen gährungsfähigen Zucker, welcher allein diesen Stoff bildet und ihm das Ansehen eines Stärkezuckers giebt, wünschte jedoch, dass ich den Körper optisch untersuchte. Man wird sehen, wie weit diese Untersuchungen die chemische Prüfung bestätigen und was sie noch Neues hinzufügen.

Ich habe den Stoff vergleichend mit Proben von natürlicher Manna in Thränen, wie man sie im südlichen Europa durch Ausscheidung mehrerer Fraxinusarten erhält, beobachtet. Die genannten Proben verschaffte ich mir durch die Herren Pelletier und Boyveau, so dass ihre Aechtheit gewiss war. Von dieser Manna und der unbekannten Substanz machte ich in der Kälte zwei wässrige Auflösungen in fast gleichen Gewichtsverhältnissen, welche ich ganz genau bestimmte. Darnach filtrirte ich dieselben durch gewogene Filter, um das Nettogewicht der aufgelösten Mengen nach der Trennung von den kleinen eingemengten Unreinigkeiten zu erhalten, dann mass ich die Dichtigkeiten beider Lösungen in diesem Zustande und untersuchte ihre Einwirkung auf polarisirte Lichtstrahlen.

Seit langer Zeit hatte ich schon wahrgenommen, dass das reine Mannit keine rotatorische Kraft ausübe *), aber die Chemiker haben dargethan, dass die Manna der Eschen ausser Mannit eine gewisse Menge gährungsfähigen Zucker enthält, der hier seine Einwirkung äussern musste; diess trat auch wirklich ein. Die Mannalösung ertheilte der Polarisationsebene eine Abweichung nach der Rechten des Beobachters. Nachdem ich eine kleine Menge dem Volumen nach gemessene Chlorwasser-

*) Ventzke in dies. Journ. XXV. 92

stoffsäure hinzugethan hatte, behielt diese Abweichung, bei gleicher Dicke gemessen, ihre ursprüngliche Richtung, und ihre Intensität nahm nur im Verhältnisse mit der Verdünnung ab.

Diese Charaktere der Richtung und der Beständigkeit unter dem Einflusse von Säuren reihen den gährungsfähigen Zucker der Eschenmanna jenen zuckerartigen Stoffen an, in welche sich die Stärkekörner unter dem Einflusse von Säuren und vegetativen Organen umwandeln und welche von den Chemikern mit dem Gesammtnamen *Stärkezucker* benannt werden, obgleich unter ihnen sehr verschiedene Moleculärconstitutionen angetroffen werden *). Berzelius sagt, dass die Eschenmanna auch eine kleine Menge Rohrzucker enthält, ich aber habe in den Proben, die ich untersuchte, keine Spur desselben angetroffen. Er würde darin augenblicklich durch die Umkehrung der Drehung unter dem Einflusse der Säuren, welche die Totalablenkung vermindert haben müsste, sich kund gegeben haben. Ich möchte darin eher eine sehr kleine Menge gummiartiger Masse annehmen, welche mit einer anfänglichen Richtung nach links diese unter dem Einflusse der Säuren nach rechts hinwendete, wie bei dem gemeinen arabischen Gummi. Aber es würde sehr genauer Versuche bedürfen, um so schwache Spuren eines ähnlichen Gemengtheils unzweifelhaft nachzuweisen.

Die Auflösung der unbekannten Substanz, welche auf dieselbe Weise beobachtet wurde, übte ebenfalls eine ablenkende Kraft nach rechts, jedoch viel kräftiger und eben so beständig, unter dem Einflusse von Säuren aus. Da nach den Analysen von Pelouze der gährungsfähige Zucker, der dieselbe bewirkte, die ganze oder fast die ganze Masse des angewandten Gewichtes ausmachen musste, so konnte ich dessen specifische rotatorische Kraft bestimmen und fand dieselbe grösser als bei dem Rohrzucker, und zwar in einem Verhältnisse wie 9:8. Dieser Zucker ist auch demjenigen analog, den man durch Einwirkung der Säuren auf Stärkemehl hervorbringt, wenn man diese Einwirkung in ihrer ersten Umwandlungsphase hemmt, oder wenn man die Stärke im Autoklar durch Einwirkung einiger Tausendtheile Oxalsäure mit Hülfe erhöhten Druckes und erhöhter Temperatur in Zucker umwandelt, wie es Hr. Jacquelain gethan hat — denn die so gebildeten Zuckerarten sind

*) Vgl. die Abhandlung von Ventzke a. a. O.

auf die Entwickelung der Vegetabilien und ihre chemische Zusammensetzung?

5) Die Gesellschaft, überzeugt, dass die genaue Kenntniss der Menge von Wasserdampf, welche die Pflanzen ausdünsten, sehr viel zur Beförderung der Meteorologie und Klimatologie beitragen würde, verlangt, dass die Menge dieses Wassers durch genaue und vielfache Untersuchungen bestimmt werde.

6) Nach den Beobachtungen mehrerer Naturforscher würden die unorganischen Substanzen nur durch die Dazwischenkunft der Pflanzen in organische Verbindungen übergeführt, und diese Umwandlung würde von einer Sauerstoffausscheidung begleitet sein, während keine andere Substanz als die von den Pflanzen zubereitete den Thieren als Nahrungsmittel dienen könnte, deren Assimilation umgekehrt von einer Sauerstoffabsorption begleitet sein würde.

Man fragt, ob ein Resultat von so hoher Wichtigkeit durch Beobachtungen, Thatsachen und hinreichende Beweise genugsam unterstützt sei, oder ob man es als voreilig, zweifelhaft und nicht hinreichend bewiesen betrachten müsse?

7) Die Gesellschaft verlangt eine vollständige und genaue Geschichte der natürlichen Verbindungen des Chlors mit den Metallen, angewandt auf Geognosie und Geologie.

8) Die Methoden, welche bisher angewandt worden sind, um die Wärme zu messen, welche sich bei der Verbrennung der einfachen sowohl als der zusammengesetzten Körper entwickelt, scheinen nicht scharf genug zu sein. Die Gesellschaft verlangt, in Betracht, dass der Werth der Brennmaterialien hauptsächlich von dieser Messung abhängt, eine genaue Prüfung dieser Methoden und eine neue Bestimmung des genannten Werthes durch neue Mittel und bestätigt durch wiederholte Anwendung auf verschiedene der gebräuchlichsten Brennmaterialien.

9) Ist die Meinung Daltons, nach welcher die Menge von Wärme, welche bei der plötzlichen Oxydation der Körper frei wird, in genauem Verhältnisse zu dem Sauerstoffe stehen würde, welcher sich mit denselben verbindet, gegründet, oder muss man annehmen, dass Despretz die Unrichtigkeit derselben erwiesen hat? Die Gesellschaft verlangt, dass diese interessante Frage durch genaue Versuche aufgeklärt werde.

Der Preis für die genügende Beantwortung einer jeden einzelnen Frage ist eine goldene Medaille von 150 fl. Werth und eine Gratification von 150 holländ. Gulden, wenn die Beantwortung derselben werth gehalten wird. Die Antworten, holländisch, französisch, englisch, italiänisch, lateinisch oder deutsch (mit latein. Lettern) geschrieben, sind franco mit Billets in der gewöhnlichen Weise an J. G. S. van Breda, beständigen Secretair der Gesellschaft zu Harlem, einzusenden.

XV.

Ueber eine Schwefelungsstufe des Wismuths.

Von

WERTHER in Berlin.

Von den Verbindungen des Schwefels mit Wismuth ken-
ıen wir bis jetzt nur eine mit Bestimmtheit, nämlich diejenige,
velche dem Oxyd entspricht. Zwar giebt Berzelius *) eine
Notiz von einem Schwefelwismuth, welches sich vor langer
Zeit bei Gregers Klack gefunden habe und beim Erhitzen kei-
ıen Schwefel abgiebt, demnach als eine niedrigere Schwe-
elungsstufe anzusehen sei; er bezeichnet sie mit $\acute{Bi}$ nach dem
rühern Atomgewicht (1330,3) des Wismuths. Es findet sich
ıdessen nirgends die Angabe einer über diese Schwefelver-
indung ausgeführten Analyse, und in seinem *Lehrbuche* hat er
uch diese hypothetische Schwefelungsstufe nicht mit angeführt.
Die dem Oxyde entsprechende Schwefelverbindung, welche im
Mineralreiche krystallisirt vorkommt, haben H. Rose **)
nd Wehrle ***) ziemlich übereinstimmend zu 81,5 Wis-
nuth und 18,5 p.C. Schwefel zusammengesetzt gefunden. Mit
ieser Verbindung identisch wird das künstliche Schwefelwis-
nuth betrachtet, welches man durch Zusammenschmelzen von
chwefel mit Wismuth erhält. Eine Untersuchung über die
usammensetzung dieses Schwefelwismuths besitzen wir von
agerhjelm †), und zwar nicht eine analytische, sondern
ine synthetische. Er fand, dass sich bei der Rothglühhitze über
iner Spirituslampe 100 Th. Wismuth mit 22,520 Th. Schwe-
el verbunden hatten. Einen anderweitigen Haltpunct für die
nuthmassliche Identität der beiden Schwefelverbindungen gaben
Phillips's Messungen der Krystallwinkel des prismatischen
Wismuthglanzes und der nadelförmigen Prismen des künstlichen

---

*) Anwendung des Löthrohres. 1828. S. 136.

**) Analyse eines Wismuthglanzes von Riddarhyttan, in Gil-
bert's Ann. LXXII. 190.

***) Analyse des prismatischen Wismuthglanzes von Retzbanyen
n Baumgartner's u. v. Ettinghausen's Zeitschrift etc. X. 385.

†) Schweigger's Journ. der Phys. u. Chem. XVII. 416.

Schwefelwismuths *). Aber da von ihm keine Analyse weder der künstlichen Krystalle noch des natürlichen Minerals beigefügt ist, so lässt sich, besonders wenn man in Erwägung zieht, dass die Flächen des prismatischen Wismuthglanzes sehr stark gestreift, fast gefurcht sind **), aus diesen Messungen kein bestimmtes Resultat über das Verhältniss des künstlichen Schwefelwismuths zum Wismuthglanz ziehen.

Bei dieser Unsicherheit über das Verhältniss dieser beiden Schwefelstufen zu einander schien es mir der Mühe zu lohnen, da ich eine hinreichende Menge künstlicher Krystalle erhalten hatte, diese auf ihre quantitative Zusammensetzung zu prüfen. Dazu bewog mich besonders eine vorläufige Probe, welche eine ziemliche Differenz zwischen diesen Krystallen und dem Wismuthglanze ergab. Während nämlich das spec. Gewicht des letztern zu 6,1 — 6,5 angegeben wird, war das der Krystalle 7,14, und im Kölbchen erhitzt, gaben sie bei der Temperatur einer gewöhnlichen Spiritusiampe kein Sublimat von Schwefel.

Ich unterwarf daher 1,005 Gr. ganz reiner, einzeln ausgesuchter Krystalle einer Analyse und fand 0,8552 schwefelsauren Baryt = 12,151 p.C. Schwefel, 0,947 Wismuthoxyd = 84,683 p.C. Wismuth, 0,011 Kupferoxyd = 0,873 p.C. Kupfer, 0,02 Nickeloxyd = 1,99 p.C. Nickel. Aus diesen Zahlen erhellt einerseits, dass die gefundene Schwefelmenge mit dem Wismuth die dem Oxyd entsprechende Schwefelverbindung darzustellen nicht ausreichend sei, andrerseits findet man für dieselben keinen Anschliessungspunct an die stöchiometrische Reihe der Wismuthverbindungen.

---

*) Poggend. Ann. XI. 476.

**) Das Resultat von Phillips's Messung der Krystallwinkel scheint sehr für eine Gleichheit der beiden Schwefelverbindungen zu sprechen, denn die Differenz von 30′ in dem Winkel von 91° der Seitenflächen M:M′ des rhomboïdalen Prisma's sucht Phillips dadurch zu beseitigen, dass sie leicht entstanden sein könne durch eine Verbiegung der vom Gestein schwer zu trennenden Krystalle. Allein schon diese Unsicherheit, die Angabe, dass sie mit einer nicht ausmittelbaren Substanz gemengt gewesen seien, und endlich die Voraussetzung, von der Phillips ausgegangen zu sein scheint, dass beide Schwefelverbindungen identisch seien, raubt den Krystallbestimmungen ihren Werth.

Der Unreinheit des Materials wegen nahm ich daher reines, fein gepulvertes Wismuth (21 Gr.) und trug es in mehr als die Hälfte seines Gewichtes (12 Gr.) schmelzenden Schwefels. Die Verbindung war bröcklich, schwärzlich-grau und wog 25,5 Gr. Das Wismuth hatte also kaum $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Schwefel aufgenommen, und als die Verbindung in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zum starken Rothglühen erhitzt wurde, gab sie noch eine kleine Quantität Schwefel ab und war an der untern Hälfte geschmolzen, indem sich die Farbe in ein helles Grau umgeändert hatte. Nachdem die Masse lange Zeit bei einer Rothglühhitze, so stark sie nur eine Weingeistlampe geben kann, erhalten war, schmolz dennoch der obere Theil derselben nicht*). Im Innern der geschmolzenen Masse hatten sich kleine, unscheinbare nadelförmige Krystalle gebildet, aber zu wenig, um sie einer Untersuchung unterwerfen zu können. Ich nahm daher 10 Unzen Wismuth, trug sie in 6 Unzen schmelzenden Schwefel und erhitzte die Masse in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zum vollständigen Schmelzen. Rasch erkaltet, zeigte sie ein strahlig-krystallinisches Gefüge von stark glänzender hellgrauer Farbe, in dessen Mitte sich eine kleine Druse der oben erwähnten Krystalle gebildet hatte, die aber ebenfalls zu einer Analyse nicht völlig ausreichend waren. Dabei konnte man im untern Theile der geschmolzenen Masse kleine Kugeln von Wismuth wahrnehmen. Dieselbe Operation wurde daher mit $2\frac{1}{2}$ Pfd. Wismuth und $\frac{3}{4}$ Pfd. Schwefel wiederholt. Nach dreimaligem Umschmelzen in einer Probirtute unter erneutem Zusatz von Schwefel, wobei das Wismuth ungefähr $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes Schwefel aufgenommen hatte, fand sich im Innern der schnell erkalteten Masse eine grosse Druse gut ausgebildeter erkennbarer Krystalle, während die übrige Verbindung ein durchaus strahliges Gefüge und vollkommen den Charakter einer chemischen Verbindung besass.

I. 2,353 Gr. der Krystalle wurden mit rauchender Salpetersäure so lange digerirt, bis Alles aufgelöst war. Die etwas

*) Es ist wahrscheinlich, dass Lagerhjelm bei seinen Versuchen (s. oben a. a. O.) überschüssig beigemengten Schwefel mit dem Schwefelwismuth hatte.

verdünnte Lösung wurde mit salpetersaurem Baryt gefällt, der schwefelsaure Baryt durch Filtration unter Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure getrennt, aus der durchgelaufenen Flüssigkeit der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure weggeschafft, ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen und das Wismuthoxyd mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Man erhielt 2,356 schwefelsauren Baryt und 2,257 Wismuthoxyd.

II. Ein Stück aus der Mitte, theils aus compacter Masse, theils aus den Enden der Krystalle, mit denen sie aufgewachsen waren, bestehend, wurde eben so behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass nicht bis zur völligen Lösung der Masse digerirt wurde, sondern der mit seiner eigenthümlich gelben Farbe abgeschiedene Schwefel wurde auf einem getrockneten und gewogenen Filter ausgewaschen und bestimmt.

2,7375 Gr. gaben 0,16 Schwefel, 2,5175 schwefelsauren Baryt und 2,630 Wismuthoxyd.

Das Stück II wurde im Mörser fein gepulvert, gab ein ganz graues Pulver ohne Metallglanz, und man konnte sich auf diese Weise versichern, dass kein metallisches Wismuth beigemengt war.

Resultate der Analysen:

I.	II.
86,203 Wismuth	86,340 Wismuth
13,813 Schwefel.	13,502 Schwefel.

Vergleicht man diese Zahlen mit der neuerlich als Atomgewicht angenommenen 886,92 und mit den auf Grund dieser für das Wismuthoxyd und den Wismuthglanz berechneten Formeln $\dot{Bi}$ und $\acute{Bi}$, so steht die obige Schwefelverbindung mit diesen in keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnisse. Legt man dagegen bei der Berechnung dieser niedern Schwefelungsstufe das frühere Atomgewicht 1330,3 zu Grunde, so ist diess eine Schwefelverbindung, welche, indem der Wismuthglanz aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Schwefel besteht, auf 1 Atom Metall 1 Atom Schwefel enthält. Sie wird der Rechnung nach in 100 Theilen, aus

86,865 Wismuth und
13,135 Schwefel

bestehen müssen, womit die Zahlen der eben angeführten Analysen ziemlich genau übereinstimmen.

Diese Verbindung so zusammengesetzt zu betrachten, könnte indess bedenklich erscheinen wegen der stöchiometrischen Verhältnisse des Superoxyds, dessen Zusammensetzung Berzelius bewog, das frühere Atomgewicht, welchem unsere Schwefelungsstufe angehört, aufzugeben. Wenn die Existenz dieser Oxydationsstufe ausser allem Zweifel wäre, so würde man nicht wissen, wie die obige Schwefelverbindung der stöchiometrischen Reihe des Wismuths nach dem Atomgewicht 886,92 sich anzuschliessen hätte. Es hat aber neulich schon Jacquelain*) gegen das Stromeyer'sche Superoxyd nicht nur Zweifel erhoben, sondern sogar nachzuweisen gesucht, dass dasselbe eine Verbindung mit Kali in bestimmten Verhältnissen sei. Es hat deshalb dieser Chemiker besonders auf Grund der Doppelchlorverbindungen des Wismuths das Atomgewicht 1330,3 wieder aufgenommen. Obgleich ich nun die Jacquelain'sche Formel für das Superoxyd, $\dot{K}\,\ddot{Bi} + 2\frac{1}{2}\dot{H}$, noch nicht als ausgemacht annehmen möchte, so reicht doch wenigstens die Notiz von der Unreinheit dieser Oxydationsstufe hin, auf Grund der vorhin erwähnten bestimmten und gut charakterisirten Schwefelverbindung das bisher angewandte Atomgewicht zu verlassen und das frühere wieder aufzunehmen. Für diese Wiederaufnahme giebt es aber noch einen Grund, welchem man neuerlich bei der Festsetzung der Aequivalentzahlen einen nicht geringen Einfluss gestattet hat, die specifische Wärme nämlich. Bei den Untersuchungen über dieselbe hat Regnault die Zahl 1330,37 aus fünf Versuchen als Aequivalentzahl gefunden**) und deshalb dieselbe wieder aufgenommen, zugleich auf die Phillips'sche Krystallbestimmung des Wismuthglanzes und die Jacquelain'schen Analysen der Doppelchlorverbindungen hinweisend.

Es wird zwar die specifische Wärme allein bei der Festsetzung einer Aequivalentzahl nicht entscheiden können, theils wegen des willkührlichen Ausgangspunctes der Versuche, theils

---

*) Dies. Journ. XIV. 1. Berzel. Jahresber. 1839. S. 189.

**) Pogg. Annal. LI. 217. 235. 242.

wegen der unvollkommenen und mannigfach störenden Einwirkungen ausgesetzten Apparate, vermittelst welcher dieselbe ermittelt wird. Wenn wir aber beim Wismuth, wo das Material so leicht rein dargestellt werden kann und wo die Experimente bei vier Versuchen Regnault's erst in der fünften Decimalstelle eine kleine Differenz gaben, auf das Resultat der specif. Wärmebestimmung einigen Werth legen, so ist diess hier um so mehr erlaubt, da das Superoxyd, dessen Zusammensetzung allein die Annahme der Zahl 886,92 veranlasst hatte, ungewiss geworden ist, und die Zusammensetzung der oben erwähnten, gut charakterisirten Schwefelstufe so einfach an die Reihe des Aequivalents 1330,3 sich anschliesst.

Demnach würde die Zusammensetzung der jetzt bekannten Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff und Schwefel diese sein:

Wismuthoxyd = $\dddot{Bi}$, Wismuthglanz = $\overset{'''}{Bi}$
(Anderthalb-Schwefelwismuth)
(*Wismuthsesquisulphuret*).

Einfach-Schwefelwismuth = $\overset{'}{Bi}$
(*Wismuthsulphuret*).

Die physikalischen und chemischen Merkmale, wodurch sich das Einfach-Schwefelwismuth vom Wismuthglanz unterscheidet, sind folgende:

1) Der Glanz der strahlig krystallinischen Masse so wie der Krystalle ist nicht dunkelbleigrau wie der des Wismuthglanzes, sondern weissgrau und stark metallisch glänzend.

2) Das specif. Gewicht ist, während das des Wismuthglanzes 6,1 — 6,5 ist*), im Mittel aus fünf Versuchen 7,29.

3) Die Krystallform ist ein reguläres vierseitiges Prisma mit abgestumpften Seitenkanten. Die Krystalle sind sehr dünn und, wenn eine grosse Masse zum Schmelzen angewandt wird, sehr lang, haben aber sehr glatte und glänzende Flächen und sind gut ausgebildet und deutlich erkennbar.

d M M

M : M = 90°
M : d = 135°.

*) Die Angabe des spec. Gew. des Wismuthglanzes zu 7,5 in Berzelius's Lehrbuche ist wohl als Druckfehler zu betrachten.

4) Vor dem Löthrohre verhält sich die niedere Schwefelstufe dem Wismuthglanze gleich. In einer offenen Glasröhre erhitzt, entweicht schweflige Säure, die Verbindung schmilzt und es sublimirt sich kein Schwefel. In einer am Ende zugeschmolzenen Glasröhre, wenn sie eng genug ist, dass vor dem Schmelzen der Substanz die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, bildet sich nur ein sehr geringer Anflug von Schwefel, und zwar erst bei sehr hoher Temperatur. Vergleicht man in zwei zugeschmolzenen Glasröhren neben einander das Verhalten dieser beiden Schwefelstufen, so schmilzt die niedere bei weitem leichter als der Wismuthglanz und giebt, wie schon oben erwähnt wurde, kein Sublimat von Schwefel, während der letztere ein reichliches giebt.

XVI.

Erste Fortsetzung der Untersuchungen über Gadolinit, Allanit und damit verwandte Mineralien.

Von

TH. SCHEERER.

(Gelesen in der Versammlung der Naturforscher zu Stockholm. 15. Juli 1842.)

(Auszug aus der vom Verf. aus Poggend. Ann. mitgeth. Abhandlung.)

Aus meiner frühern Untersuchung über diesen Gegenstand *) ergab sich für die Zusammensetzung des Gadolinits von Hitteröen, dass derselbe namentlich durch einen Gehalt von 9,57 p.C. Beryllerde charakterisirt sei; dabei machte ich darauf aufmerksam, dass die Schwierigkeit für die Aufstellung einer Formel für die Gadolinite wegfalle, wenn man nach von Kobell's Vermuthung annehme, dass die Beryllerde unter die 1- und 1atomigen Basen zu zählen sei. Es schien mir jedoch nothwendig, diese Annahme besonders durch eine zweite Analyse jenes Gadolinits zu unterstützen, welche der Anwesenheit jener procentischen Menge Beryllerde ganz ausser Zweifel setzte.

---

*) Dies. Journ. XXII. 449.

Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt: Das getrocknete und gewogene Gadolinitpulver wurde mit Königswasser bei gelinder Wärme aufgeschlossen, zur Trockne abgedampft, mit Wasser übergossen, und die gelatinöse Kieselsäure abfiltrirt. Zur Flüssigkeit wurde Ammoniak gesetzt, bis die gelbe Farbe dunkler, nicht röthlich, geworden war. Darauf wurde essigsaures Ammoniak hinzugesetzt, welches die Flüssigkeit granatroth machte, die jetzt durch oxalsaures Kali gefällt wurde. Der geglühte Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt, wobei eine Spur Kalkerde aufgelöst blieb, welche durch oxalsaures Ammoniak bestimmt wurde. Der Niederschlag wurde abermals in Salzsäure gelöst und darin, nach der unten angegebenen Vorschrift, Yttererde und Lanthan, aber kein Cer, oder nur Spuren davon, aufgefunden.

Aus der von dem durch oxalsaures Kali erzeugten Niederschlage getrennten Flüssigkeit wurden durch Ammoniak Eisenoxyd und Beryllerde gefällt. Diese wurden in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak theilweise gefällt und mit einem grossen Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak versetzt, welches die Beryllerde und einen Theil des Eisenoxyds auflöste. Aus der Auflösung schlug Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen nieder. (Ist sehr viel kohlensaures Ammoniak zugegen, so kann alles Eisenoxyd aufgelöst werden; man fällt dann einen Theil desselben, vor dem Zusatz von Schwefelammonium, durch Verdünnen oder Kochen der Lösung.) Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure vermischt, vom niedergefallenen Schwefel geschieden, und die Beryllerde daraus durch Ammoniak gefällt.

Diese Analyse ergab:

	Jetzige Analysen.	Frühere Analysen.
Kieselsäure	25,59	25,78
Beryllerde	10,18	9,57
Yttererde	44,96	45,67
Lanthanoxyd	6,33	4,75
Ceroxydul	—	1,81
Eisenoxydul	12,13	12,79
Kalkerde	0,23	0,34
	99,42	100,71.

Der bedeutende Beryllerdegehalt befindet sich also wirklich in diesem Mineral.

Die daraus abgeschiedene Yttererde war merkwürdiger Weise gelb gefärbt, welches nicht, wie anfangs vermuthet wurde, von Mangan herrührte; wurde die gelb gefärbte Erde stark im Platintiegel geglüht, so wurde sie *völlig weiss* und bei geringem Erkalten sogleich bräunlich gelb, welche Farbe nach völligem Erkalten sehr an Intensität verlor. Durch Glühen der Masse mit etwas Papier oder anderen organischen Stoffen wurde die gelbe Farbe völlig vernichtet. Sie schien also von einem Metalloxyd herzurühren, welches der Yttererde beigemengt war; da jedoch von den bekannten Metallen keins diese Eigenschaft besitzt, so war es möglich, dass sie einem neuen Stoff angehörte *).

Der Gadolinit von Hitteröen wird von einem andern Minerale begleitet, welches demselben vollkommen ähnlich sieht. Ich wurde erst darauf geführt, als mehrere Analysen, welche ich mit dem (vermeintlich alleinigen) Gadolinit anstellte, sehr von einander abweichende Resultate gaben. In den schwarzen glasartigen Mineralstücken liess sich keine wesentliche Beimengung eines andern Fossils erkennen, und es blieb daher nur die Annahme übrig, dass nur einzelne der kleinen Mineralstücke, die ich zu meinen Untersuchungen angewandt hatte, wirklicher Gadolinit, andere dagegen ein diesem zwar sehr ähnliches, aber doch verschiedenartig zusammengesetztes Mineral gewesen seien. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes war also wohl das beste Prüfungsmittel. Hierdurch wurde das

*) Es scheint in der That, dass das schon vor $1\frac{1}{2}$ Jahren von Herrn Mosander bemerkte neue Metall, Didym, diese Reaction hervorgebracht habe (vergl. dies. Journ. XXVI. 444). Herr Mosander theilte bei Gelegenheit des Vortrags des Herrn Scheerer folgende neue Thatsachen über das Ceroxyd und Lanthanoxyd mit. Das Didymoxyd färbt das fast farblose Cer- und Lanthanoxyd braun, eben so zuweilen die Yttererdesalze amethyst- und stark rosenroth. Ceroxydhydrat ist schwefelgelb; schwefelsaures Didymoxyd zwischen rosen- und amethystroth. Der braune Didymoxyd wird bei starker Glühhitze schmuzig weiss; dabei scheint es sein Gewicht nicht zu verändern. Ein Gemenge von Ceroxyd und Lanthanoxyd lässt sich nur unvollkommen durch verdünnte Salpetersäure trennen. Geglühtes Ceroxyd ist völlig unlöslich in verdünnter Salpetersäure, aber nicht, wenn es mit Lanthanoxyd gemengt ist. D. R.

Räthsel schnell gelöst. Ich fand nämlich, dass sämmtliche Mineralstücke, die ich bisher alle für Gadolinit gehalten hatte, dem spec. Gew. nach in zwei Abtheilungen zerfielen. Das spec. Gewicht der einen Abtheilung war 4,35, das der andern dagegen 3,50. Eins dieser beiden spec. Gewichte stellte sich bei einzelnen Stücken stets mit der grössten Schärfe heraus, und das erste derselben war also genau das, welches ich früher für den Gadolinit gefunden hatte. Dass alle Mineralstücke von dem spec. Gewichte 4,35 wirklicher Gadolinit waren, ergab sich durch jene Analyse, deren Resultat so eben angeführt wurde.

Das Mineral von dem spec. Gewichte 3,50 musste also ein von dem Gadolinit wesentlich verschiedenes sein. Die vorläufige qualitative Untersuchung ergab, dass es hauptsächlich Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul, Ceroxydul und Kalkerde enthielt. Durch die Analyse ward folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselerde	32,77
Thonerde	14,32
Eisenoxydul	14,76
Manganoxydul	1,12
Ceroxydul	17,70
Lanthanoxydul	2,31
Yttererde	0,35
Kalkerde	11,18
Talkerde	0,50
Kali	0,76
Wasser	2,51
	98,28.

Es ist diess Mineral also ein Orthit, in seiner Zusammensetzung am meisten der des Orthits von Fille-Fjeld *) nahe kommend. Man könnte es jedoch auch als einen Allanit betrachten, da der sehr geringe Yttererdegehalt möglicher Weise ein zufälliger, durch Einmengung von Gadolinit hervorgebrachter sein könnte. Jedenfalls ist die Formel des Minerals:

$$2\dddot{Al}\dddot{Si}+3\dot{R}_3\dddot{Si},$$

*) Dies. Journ. XXII. 462.

wenn man unter R alle darin enthaltenen 1- und 1atomigen Basen versteht.

Dieser Allanit oder Orthit kommt mit dem Gadolinit in denselben Granitgängen (oder Granitausscheidungen) auf Hitteröen vor.

Sehr auffallend war es mir anfangs, dass der Allanit von Hitteröen beim Erhitzen *nicht* jene charakteristische Feuererscheinung zeigte, wie sie sich beim Allanit von Jotun-Fjeld und den anderen pyrognomischen Mineralien wahrnehmen lässt. Da derselbe von Säuren leicht zersetzt wird, so hatte ich vermuthet, dass er, unter Eintreten der Feuererscheinung in den specifisch schwerern und in Säuren unlöslichern Zustand übergehen würde. Ersteres war nun durchaus nicht wahrzunehmen; was mir aber hierbei von Wichtigkeit erscheint, ist, dass das Mineral durch das Glühen sein spec. Gewicht auch keinesweges in dem Grade verändert, wie es bei den anderen pyrognomischen Mineralien der Fall ist. Dasselbe ist nämlich nach dem Glühen nur 3,60, steht also zu dem spec. Gewichte vor dem Glühen in dem Verhältnisse wie 100 : 97, während es bei den erwähnten Mineralien wie 100 : 94 ist. Dass aber der Grund, warum der Allanit von Hitteröen keine Feuererscheinung zeige, allein darin zu suchen sei, dass sich sein spec. Gewicht nur etwa um 3 p. C. verändert, während sich das des Allanits von Jotun-Fjeld und des Gadolinits von Hitteröen um 6 p. C. erhöht, erscheint mir kaum einem Zweifel unterworfen. Warum verändert aber dieser Allanit sein spec. Gewicht nicht auch um 6 p. C.? Hiervon dürfte die Ursache nur in der chemischen Zusammensetzung zu suchen sein. Der Allanit von Hitteröen ist vor allen von mir untersuchten hierher gehörigen Mineralien durch einen Gehalt an *Kali* charakterisirt. Derselbe ist allerdings nur gering, allein er mag vielleicht hinreichend sein, um bei dem beginnenden Glühen des Minerals eine Art von Schmelzung oder doch Sinterung einzuleiten, welche jener dichtern Umgruppirung der Atome, die ich als Grund des Lichtphänomens der pyrognomischen Mineralien betrachte, entgegenarbeitet.

Nach dem Glühen ist dieser Allanit nur unvollkommen aufschliessbar in erhitzter Salzsäure, aber anscheinend nicht in dem Grade, wie es der Allanit von Jotun-Fjeld nach dem Glühen,

oder in dem Grade, wie es der Allanit von Snarum schon vor dem Glühen (in seinem natürlichen Zustande) ist. Der Allanit von Hitteröen steht also hiernach in seinen Eigenschaften zwischen den anderen beiden Allanitarten, und es scheint daher, dass ein Uebergang aus einem pyrognomischen Minerale in ein nicht pyrognomisches stattfinden könne.

Einige analytische Erfahrungen, bei der Analyse obiger Mineralien gesammelt.

Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd etc. Bei der Analyse des Gadolinits von Hitteröen habe ich mich überzeugt, dass kaustisches Kali kein gutes Mittel abgiebt, die Beryllerde aus einem Niederschlage zu extrahiren, welcher ausserdem noch Eisenoxyd, Ceroxydul, Lanthanoxyd und Yttererde enthält. Dieses Mittel ist sogar in dem Grade ungenau, dass man durch dasselbe bei der Analyse des Gadolinits nur etwa 3 p.C. Beryllerde anstatt 10 p.C. erhält, selbst wenn man sich der vom Hrn. Grafen von Schaffgotsch angegebenen Vorsicht bedient, den Niederschlag mit der kaustischen Kalilauge nicht zu kochen, sondern kalt damit zu digeriren. Scheidet man Yttererde, Ceroxydul und Lanthanoxyd von dem Niederschlage und versucht dann, die Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyde durch kaustische Kalilauge zu bewirken, so ist das Resultat besser, aber dennoch bei weitem nicht genügend. Man erhält dann nämlich etwa 6 p. C. Beryllerde. Es muss daher das kaustische Kali als Extractionsmittel für die Beryllerde gänzlich verworfen werden. Sehr genügende Resultate erhält man dagegen durch Anwendung der in der vorigen Abhandlung erwähnten Methode, nämlich durch vorhergehende Abscheidung von Yttererde, Cer und Lanthan, nachfolgendes Digeriren des Gemenges von Eisenoxyd und Beryllerde mit concentrirter kohlensaurer Ammoniak-Solution und Ausfällung des zugleich aufgelösten Eisenoxyds mittelst Schwefelammoniums.

Trennung der Yttererde vom Eisenoxyd. Diese lässt sich, wie schon angeführt, sehr gut durch oxalsaures Kali bewirken. Enthält die Auflösung Kali in genügender Menge, so kann man auch oxalsaures Ammoniak anwenden. Es kommt bei dieser Trennung hauptsächlich darauf an, dass keine freie Säure vorhanden ist, weil von dieser sonst ein Theil der oxalsauren Ytter-

erde aufgelöst werden würde. Zur Vermeidung dieses Umstandes muss man die salzsaure Auflösung der Yttererde und des Eisenoxyds so lange mit Ammoniak sättigen, bis ihre hellgelbe Farbe in eine dunkelgelbe übergeht. Alsdann setzt man eine Quantität essigsaurer Ammoniak-Solution (etwa 1—2 Cb. Zoll) hinzu, wodurch die Flüssigkeit eine granatrothe Färbung erhält und nun zur Fällung durch oxalsaures Kali oder Ammoniak hinlänglich vorbereitet ist. Die ersten hinzugefügten Quantitäten von einem dieser beiden Reagentien bewirken keinen dauernden Niederschlag, sondern verändern die rothe Farbe der Flüssigkeit nur zu einer gelben. Erst hierauf bildet sich ein weisser Niederschlag, der beim Umrühren nicht wieder verschwindet *). Es ist nothwendig, dass man denselben etwa während 24 Stunden an einem temperirten Orte der Ruhe überlässt, wodurch er sich besser filtriren lässt. Derselbe besteht in einem krystallinischen Doppelsalze von oxalsaurer Yttererde und oxalsaurem Kali, welches durch Glühen leicht in Yttererde und kohlensaures Kali umgewandelt wird. Man kann jedoch nicht gut dadurch die Yttererde bestimmen, dass man dieses Gemenge mit Wasser übergiesst und darauf filtrirt. Die Yttererde befindet sich nämlich in einem so fein zertheilten Zustande, dass es äusserst schwer ist, sie abzufiltriren; man muss daher das Gemenge in Salzsäure lösen, die Solution mit vielem Wasser verdünnen und die Fällung der Yttererde durch kaustisches Ammoniak bewirken. Dieselbe muss dann mit kochendem Wasser sehr sorgfältig ausgewaschen werden. Es scheint aber, dass man selbst hierdurch die Yttererde nicht von jeder Spur Kali befreien kann. — War die Auflösung der Yttererde und des Eisenoxyds durch Sättigung mittelst Ammoniak *röthlich* statt gelb gefärbt, so enthält der nach Hinzufügung von essigsaurem Ammoniak durch oxalsaures Kali hervorgebrachte Niederschlag mehr oder weniger Eisenoxyd, was sich schon durch seine Farbe zu erkennen giebt. — Sind ausser der Yttererde und dem Eisenoxyd noch Cer und Lanthan in der Auflösung vorhanden, so werden diese zugleich mit der Yttererde gefällt. Auch von dem Uranoxyd können Yttererde, Cer und Lanthan auf solche Art getrennt werden.

---

*) Dies. Journ. XXII. 463.

Trennung des Ceroxyduls und Lanthanoxyduls vom Eisenoxyd. Auch hierzu kann man sich der eben angeführten Methode bedienen. In vielen Fällen mag es aber bequemer sein, das schwefelsaure Kali als Trennungsmittel anzuwenden. Man darf dann aber nicht vergessen, worauf ich schon früher aufmerksam gemacht habe *), dass die hierdurch erhaltenen Doppelsalze des Cer- und Lanthanoxyduls mit dem schwefelsauren Kali stets mehr oder weniger durch schwefelsaures Eisenoxyd verunreinigt sind, je nachdem die Auflösung mehr oder weniger concentrirt war. Diese Verunreinigung kann 7 p.C. und mehr von der Menge des Ceroxyduls und Lanthanoxyduls betragen. Die durch Eisen verunreinigten Doppelsalze müssen daher in vielem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser bei Anwendung von Wärme gelöst und mit kaustischem Kali gefällt werden. Dieser Niederschlag wird dann in Salzsäure gelöst und abermals mit schwefelsaurem Kali behandelt, wodurch jene Menge Eisenoxyd aufgelöst bleibt.

Trennung des Lanthanoxyduls vom Ceroxydul. Es ist äusserst schwierig, beide gänzlich frei von basischen Salzen des Cers und Lanthans, oder auch frei von geringen Antheilen Alkali zu erhalten. Wendet man nun die einzige bisher bekannte Vorschrift zur Tennung beider Körper an, nämlich die von Mosander angegebene Methode (Extraction durch etwa 50fach verdünnte Salpetersäure), so kann man nie sicher sein, ob durch jene Verunreinigungen nicht auch mehr oder weniger bedeutende Quantitäten von Cer aufgelöst werden. Um daher, was mir eine Hauptsache zu sein scheint, völlig reine Oxyde zu erhalten, habe ich das auf gewöhnlichem Wege bei meinen Analysen erhaltene Ceroxyd und Lanthanoxyd stets wieder in Salzsäure gelöst, die Solution möglichst scharf durch Ammoniak gesättigt, dann essigsaures Ammoniak hinzugefügt und durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist allerdings, selbst nach 24stündiger Ruhe, schwer zu filtriren; allein bei Anwendung von doppeltem Filter und bei wiederholtem Aufgiessen der trübe durchgelaufenen Flüssigkeit glückt es zuletzt. Durch Glühen der erhaltenen oxalsauren Salze kann man nun sicher sein, völlig reine Oxyde zur Extraction mit ver-

*) Dies. Journ. XXII. 463.

dünnter Salpetersäure zu erhalten. Geschieht das Glühen bei nicht zu starker Hitze in einem bedeckten Platintiegel, so erhält man hierdurch fast ganz weisses Ceroxydul und Lanthanoxyd. Das Gemenge beider färbt sich aber schnell bräunlich, sobald sie einem heissen Luftstrome ausgesetzt werden.

Unterscheidung des Lanthans vom Cer. Wenn man Lanthanoxyd ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur in Salpetersäure auflöst, die Lösung mit mehr oder weniger Wasser verdünnt und dann eine Kruste von neutralem schwefelsaurem Kali hineinstellt, so setzt sich (sobald sich die Flüssigkeit hinreichend mit schwefelsaurem Kali gesättigt hat) ein krystallinischer, schön *orangeroth* gefärbter Niederschlag ab. Die zuletzt (zuweilen nach etwa 24 Stunden) entstehenden Krystallkrusten sind meist noch dunkler gefärbt, weil die Krystalle grösser sind. Sie haben eine Farbe, welche fast der des sauren chromsauren Kali's gleich kommt. Behandelt man dagegen Ceroxyd auf ganz gleiche Weise, so erhält man einen *schwach schwefelgelb* gefärbten krystallinischen Niederschlag. Möglicher Weise würde der Niederschlag ganz weiss erscheinen, wenn man im Stande wäre, das Ceroxyd von jeder Spur Lanthan zu befreien. Die Auflösung des Ceroxyds in Salpetersäure geschieht übrigens nicht leicht. Man muss beide unter öfterem Umschütteln mehrere Tage lang mit einander in Berührung lassen, und selbst dann ist gewöhnlich noch nicht alles Cer aufgelöst.

Jener orangerothe Niederschlag wird auch erhalten, wenn man aus einem Gemenge von Ceroxyd und Lanthanoxyd das letztere mittelst 50fach verdünnter Salpetersäure auszieht und diese Auflösung mit schwefelsaurem Kali behandelt. Bis zur Bildung des Niederschlages dauert es dann nur wegen Verdünnung der Auflösung längere Zeit als im erst angeführten Falle *).

Wird die Auflösung des salpetersauren Lanthanoxyds vor

*) Wurde die früher erwähnte, gelb gefärbte Yttererde in 50fach verdünnter Salpetersäure gelöst (was sehr leicht und ohne Rückstand geschah) und dann eine Kruste von schwefelsaurem Kali hinzugefügt, so wurde hierdurch keine Spur eines gelben Niederschlages erhalten. Das Metalloxyd, welches die Yttererde verunreinigte, konnte also *nicht* Lanthanoxyd sein.

der Fällung mit schwefelsaurem Kali gekocht, so ist der später erhaltene Niederschlag lebhaft *citronengelb* gefärbt, aber ohne Nüance von Roth.

Versetzt man die Auflösung des salpetersauren Lanthanoxyds mit Salzsäure, so bringt schwefelsaures Kali darin einen noch weniger lebhaft gelb, etwa *schwefelgelb* gefärbten Niederschlag hervor.

Wenn man endlich zu einer salpetersauren Lanthanoxyd-Auflösung nicht allein Salzsäure setzt, sondern sie auch nachher noch kocht, so wird hierdurch ein vollkommen *weisser* Niederschlag erhalten.

Werden diese drei zuletzt angeführten Operationen mit Cer, anstatt mit Lanthan, vorgenommen, so erhält man in *allen* Fällen nur *weisse* Niederschläge.

Es scheint also hiernach, dass es das Lanthan*oxyd* sei, welches diese Farbennüancen zwischen Gelb und Roth hervorbringt, und dass diese höhere Oxydationsstufe des Lanthans sowohl durch Siedehitze als durch Salzsäure *theilweise*, durch Anwendung beider Mittel aber *gänzlich* zu Oxydul umgewandelt würde.

Ueber die stöchiometrische Constitution des Gadolinits und der Beryllerde.

Von verschiedenen Chemikern sind in Gadolinitarten verschiedener Fundorte sehr von einander abweichende Mengen von Beryllerde gefunden worden, nämlich von:

Berzelius, im Gadolinit von Kårarfvet	1,7 bis 2 p.C.
Ekeberg, im Gadolinit von Ytterby	4,5 p.C.
Connell, im Gadolinit von Fahlun	5,9 —
Thomson und Steele, in einem Gadolinit von unbekanntem Fundorte	11,6 —
und endlich von mir im Gadolinit von Hitteröen	10,18 —

Es fragt sich nun zuerst, sind diese verschiedenen Gehalte von Beryllerde auch alle als richtig zu betrachten? Es wäre nämlich möglich, dass mehrere der genannten Chemiker sich des kaustischen Kali's als Extractionsmittel für die Beryllerde bedient und dadurch, wie ich eben gezeigt, einen zu geringen Gehalt an Beryllerde aufgefunden haben könnten. Daher

wird es nöthig sein, die analytischen Verfahrungsarten, welche diese Chemiker befolgt haben, näher zu betrachten.

Berzelius *) bestimmte die Beryllerde des Gadolinits von Kårarfvet auf folgende Weise. Die von der Kieselerde abfiltrirte salzsaure Lösung wurde zuerst durch bernsteinsaures Ammoniak vom Eisenoxyde befreit und dann mit Ammoniak gefällt. Der Neiderschlag enthielt Yttererde, Beryllerde, Ceroxydul und Manganoxydul. Derselbe wurde geglüht und darauf mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch Yttererde und Ceroxydul (Lanthanoxydul?) ausgezogen wurden. Das rückständige Gemenge von Beryllerde und Manganoxydul wurde nun in Salzsäure gelöst und ein Uebermaass von kaustischem Kali hinzugefügt. Gekocht wurde die Flüssigkeit nicht, wenigstens ist diess nicht angeführt. Durch das kaustische Kali wurden hierdurch bei einem Versuche 1,75, bei einem andern 2,0 p. C. Beryllerde ausgezogen. Das zurückbleibende Manganoxydul (welches sich als cerhaltig erwies) betrug in den entsprechenden Fällen 1,42 und 1,30 p. C. Dass die verdünnte Salpetersäure keine Beryllerde aufgelöst hatte, ergab sich daraus, dass die Auflösung der Yttererde, mit kaustischem Kali in grossem Uebermaasse versetzt, keine Spur von Beryllerde aufgelöst zeigte. Der Beryllerdegehalt von 1,75 bis 2,0 p. C., welchen Berzelius für den Gadolinit von Kårarfvet angiebt, ist daher gewiss als richtig oder wenigstens der Wahrheit sehr nahe kommend anzunehmen.

Connell **) versetzte die von der Kieselerde abfiltrirte salzsaure Solution, nachdem vorher alles Cer durch schwefelsaures Kali abgeschieden worden war, mit Weinsteinsäure und präcipitirte das Eisen mittelst Schwefelammonium. Die von diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde eingedampft und bis zum Verbrennen der Weinsteinsäure geglüht. Die eingeäscherte Masse, welche Yttererde und Beryllerde enthielt, wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung annähernd durch Ammoniak neutralisirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt ***), wo-

*) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. XXI. 261 u. f.

**) *Edinb. new phil. Journ. T. XX. p. 200.*

***) Connell hatte sich auch schon davon überzeugt, dass Be-

durch fast alle Yttererde niedergeschlagen wurde. Die rückständige Solution wurde nun mit einem Ueberschusse von kaustischem Kali *gekocht*. Das Nichtgelöste wurde zum zweiten Male mit kaustischem Kali behandelt; ob wieder gekocht wurde, ist nicht angegeben. Der von Connell gefundene Beryllerdegehalt dürfte daher vielleicht wohl etwas zu niedrig sein.

Ueber das Verfahren, welches Thomson und Steele bei ihrer Analyse anwandten, habe ich keine genauen Angaben erhalten können.

Was nun diejenigen Gadolinite betrifft, in denen keine Beryllerde gefunden wurde, so ist hierbei kein Irrthum durch ein mangelhaftes analytisches Verfahren anzunehmen, da durch ein solches wohl *zu wenig* Beryllerde hätte gefunden, dieselbe aber doch nicht ganz hätte übersehen werden können. So viel scheint daher mit völliger Sicherheit ausgemacht zu sein, *dass es beryllerdehaltige und beryllerdefreie Gadolinite giebt und dass erstere mit sehr verschiedenem Beryllerdegehalte vorkommen.*

Es spricht diess gewiss sehr für v. Kobell's und meine frühere Annahme, dass nämlich die Beryllerde als 1- und 1atomige Basis betrachtet werden müsse. Jedoch bedarf es jetzt, nachdem wir durch v. Awdejew's schöne Arbeit *) über die Zusammensetzung der Beryllerde so interessante Aufschlüsse erhalten haben, wohl kaum noch weiterer Beweise für jene Annahme.

Was die chemische Formel der Gadolinite betrifft, so gedenke ich mich später darüber auszusprechen, da mir v. Awdejew's Arbeit zu spät in die Hände kam, als dass ich Zeit gehabt hätte, die darin enthaltenen neuen Thatsachen schon jetzt bei dieser Frage gehörig zu würdigen.

---

ryllerde und Yttererde durch kaustisches Kali scharf von einander zu trennen seien.

*) Poggend. Ann. LVI. 101. Siehe eins der nächsten Hefte dies. Journals

XVII.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Knochen.

Von

R. F. MARCHAND *).

Die Knochen, welche das Gerüst bilden, an welchem die weichen Theile des Organismus aufgehängt und von welchem sie zum Theil eingeschlossen sind, enthalten in dem thierischen Organismus die grösste Menge fester Substanzen, welche theils aus organischen, theils aus anorganischen Verbindungen bestehen. Während die anorganischen Bestandtheile nach den verschiedenen Thierclassen, nach Alter und Gesundheitsconstitution wechseln, so ist die wesentliche organische Verbindung eine unveränderliche, welche ihrer Menge nach, selten aber ihrer Zusammensetzung nach schwankend ist. Diese organische Verbindung, den sogenannten Knochenknorpel darstellend, gehört zu der Classe der thierischen Gewebe, welche beim Kochen sich in Leim umwandeln und daher den Namen der *leimgebenden Gewebe* erhalten haben. Ich nenne die chemischen Verbindungen, welche diese Eigenschaften besitzen, *Collagen*, leimerzeugende.

Die Zusammensetzung des Leims ist von Mulder angegeben worden, welcher darin fand **):

C	=	50,76
H	=	6,64
N	=	18,31
O	=	24,29
		100,00.

Mulder leitet daraus die Formel $C_{13}H_{20}N_4O_5$ ab, welche in der Berechnung sehr gut mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt, welche er auch durch die Zusammensetzung des Leimtannats unterstützt hat ***). Diese Formel ist indessen nicht mit Mulder's Formel für das Proteïn in Zusammen-

*) Vgl. Marchand's Lehrbuch der physiol. Chemie. Heft 1. 2.

**) Dies. Journ. XVII. 335.

***) Ebendas. 461.

hang zu bringen, welche durch $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}$ ausgedrückt wird *).

Man kann jedoch mit den von Mulder gefundenen Zahlen folgende Formel völlig in Zusammenhang bringen:

$$C_{40}H_{62}N_{12}O_{15},$$

welche die Proteïnformel und 2 At. Stickstoff und 3 At. Sauerstoff enthält, $Pr + N_2 + O_3$. Ob diese beiden Körper in Verbindung als salpetrige Säure darin enthalten sein sollten, ist nicht zu entscheiden. Diese Formel giebt:

C_{40}	= 3000,0	50,52
H_{62}	= 387,5	6,52
N_{12}	= 1050,0	17,69
O_{15}	= 1500,0	25,27
	5937,5	100,00.

Das Atomgewicht würde ungefähr 3mal so gross sein als das von Mulder angenommene 1972. Mit den von Mulder untersuchten Tannaten stimmt sie sehr gut überein, eben so mit denen von Schiebel.

Durch anhaltendes Kochen wird der Leim bekanntlich verändert, und Mulder fand einen solchen nach der Formel $C_{13}H_{35}N_7O_{11}$ zusammengesetzt, welche jedoch nicht mit der ursprünglichen des Leims in Verbindung zu bringen ist. Für den gekochten Leim indessen kann man, wenn man die Menge des Kohlenstoffes unverändert darin annimmt, folgende Formel entwickeln: $C_{40}H_{60}N_{12}O_{19}$.

			Gef.
C_{40}	= 3000	47,43	47,57
H_{60}	= 375	5,93	5,91
N_{12}	= 1050	16,62	16,76
O_{19}	= 1900	30,02	29,76
	6325	100,00	100,00.

Die Umwandlung des Stoffes besteht also in einer Wasserausscheidung und in einer Aufnahme von 5 At. Sauerstoff, $C_{40}H_{62}N_{12}O_{15} - H_2O + O_5$. Auf welche Weise die Umwandlung des Collagens in Leim vor sich gehe, darüber kann die Wissenschaft in diesem Augenblicke noch keine Rechenschaft

*) Ueber die Bestätigung dieser Formel siehe Mulder's Abhandlung in einem der nächsten Hefte dieses Bandes.

[b]legen. Wir dürfen sie vollkommen mit der vergleichen, wel[ch]e die Stärke erleidet, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure [an]haltend gekocht wird. Es findet in beiden Fällen weder eine [En]twickelung noch eine Absorption von Gasarten statt.

Nach genauen Versuchen von Chevreul giebt eine ge[w]ogene Quantität von Collagen haltendem Gewebe, bei 100° C. [ge]trocknet, so viel Leim, dass derselbe und die zurückbleibende [Su]bstanz, gleichfalls bei 100° getrocknet, vollkommen das Ge[w]icht der angewandten Substanz besitzen. Es ist also zu den [B]estandtheilen des Collagens weder etwas hinzugekommen, noch [et]was daraus abgeschieden worden. In verschlossenen Gefässen [ge]ht diess eben so gut vor sich wie in offenen. Wie bei der Stärke [be]schleunigen verdünnte Säuren gleichfalls die Umwandlung des [Co]llagens in Leim. Diese Ansicht, dass eine Umsetzung der [ch]emischen Elemente des Collagens es ist, welche die Leim[bi]ldung bewirkt, geht deutlich aus der Analyse des leimhalten[de]n Gewebes hervor.

Ich benutzte dazu die Sehne aus dem Fusse des jungen [K]albes, welche durch Alkohol und Aether von Fett, durch [W]asser von den übrigen fremden Bestandtheilen möglichst be[fr]eit worden war und, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas ver[br]annt, folgende Resultate lieferte:

0,528 Gr., welche 0,009 Gr. oder 1,72 p.C. Asche hin[te]rliessen, gaben 0,9555 Gr. C̈ und 0,315 Gr. aq., oder:

50,21 p.C. C und 6,75 p.C. H.

0,341 Gr. Substanz gaben bei 752 Mm. u. 16° C. 59 Cb.C. [St]ickstoff, oder:

18,01 p.C. N.

0,496 Gr. aus einem andern Thiere hinterliessen 0,009 Gr. [A]sche oder 1,82 p.C. Diese gaben 0,915 C̈ u. 0,304 aq., oder:

50,30 p.C. C und 6,82 p.C. H.

0,503 Gr. gaben 78 Cb.C. N bei 772 Mm. B. u. 18° C., od.:

17,84 p.C. N.

Diese Resultate stimmen völlig mit der Formel $C_{40}H_{62}N_{12}O_{15}$ [üb]erein, so dass keine elementare Verschiedenheit zwischen [C]ollagen und dem Leime wahrzunehmen ist.

Was nun die anorganischen Bestandtheile der Knochen be[tr]ifft, welche den festen Stoff in dem an und für sich zwar

stark zusammenhängenden, aber, namentlich im frischen (lebenden) Zustande, weichen Knorpel bilden, so bestehen dieselben aus einigen mineralischen Verbindungen, welche wir hier hauptsächlich betrachten wollen. Merkwürdig ist es, dass die Ablagerung dieser sogenannten erdigen Theile mit einer eigenthümlichen chemischen Umwandlung der organischen Verbindung verknüpft ist. Bekanntlich bildet, wie Joh. Müller gefunden hat, der Knorpel der Knochen vor der Ossification kein Collagen; er giebt beim Kochen keinen Leim, sondern eine dem Leime ähnliche Verbindung, das Chondrin, weshalb ich diesen Knorpel oder die chemische Verbindung darin, welche das Chondrin liefert, *Chondrigen* nenne.

Mulder fand im Chondrin Schwefel und eine überhaupt andere Zusammensetzung als im Leime. Er leitet daraus die Formel $10(C_{32}H_{52}N_8O_{14})+S$ ab, welche, wie ich glaube, jedoch mit folgender vertauscht werden kann, welche das Chondrigen gleichfalls den Proteïnverbindungen anreiht:

$$C_{40}H_{62}N_{10}O_{17} \text{ oder } Pr+O_5.$$

Es würden sich 10 At. davon mit 1 At. S verbunden haben.

Diese Verbindung, welche also nur eine Oxydationsstufe des Proteïns darstellt, wird durch die Ablagerung der Knochenerde in eine andere Verbindung, das Collagen, übergeführt, welche sich in jeder Beziehung erheblich von dem Chondrigen unterscheidet.

Die Hauptverbindung der Knochenerde ist die phosphorsaure Kalkerde, welche durch eine eigenthümliche Zusammensetzung dargestellt wird, welche auch in den Mineralien vorkommt und unter den Namen des *Apatits* oder *Phosphorits* bekannt ist. Die Zusammensetzung derselben ist $\dot{Ca}_8\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}_3$, welche man sich nach Art gewisser Silicate zerlegen kann in $\dot{Ca}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+2\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Richtiger ist jedoch wohl die Zusammensetzung $\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Daneben sind kohlensaure Kalkerde, einige Salze anderer Basen und Fluorcalcium darin enthalten, Salze, deren Menge nach der Thierclasse und selbst nach dem Alter der Thiere veränderlich sind. Von einigen Chemikern ist in neuerer Zeit die Gegenwart des Fluorcalciums geläugnet worden, indessen haben Versuche, welche in dieser Beziehung von Erdmann u. A. angestellt sind, diese Einwendungen beseitigt.

Die Zusammensetzung der menschlichen Knochen ist von Berzelius vor langer Zeit untersucht worden. Ich habe diese Analyse wiederholt, und zwar, indem ich einen von Oberhaut und Fett befreiten Oberschenkelknochen eines 30jährigen Mannes dazu wählte.

Ich wünschte zu erfahren, ob diese Organe eine im Wesentlichen constante Zusammensetzung besässen, und da beide Untersuchungen unter ganz verschiedenen Verhältnissen, zu sehr verschiedenen Zeiten, in ganz verschiedenen Ländern angestellt worden sind, so glaubte ich, mich auf diese Weise darüber am leichtesten belehren zu können.

Berzelius fand im Menschenknochen:

Knorpel, in Wasser völlig löslich	32,17
Gefässe	1,13
basisch-phosphorsaure Kalkerde, mit ein wenig Fluorcalcium	53,04
kohlensaure Kalkerde	11,30
phosphorsaure Magnesia	1,16
Natron, mit sehr wenig Kochsalz	1,20
	100,00.

Meine Analyse gab folgende Resultate:

Knorpel, in Salzsäure unlöslich	27,23
— — — löslich	5,02
Gefässe	1,01
basisch-phosphorsaure Kalkerde	52,26
Fluorcalcium	1,00
kohlensaure Kalkerde	10,21
phosphorsaure Magnesia	1,05
Natron	0,92
Chlornatrium	0,25
Eisenoxyd, Manganoxyd, Verlust	1,05
	100,00.

Uebergiesst man den Knochen mit kalter Salzsäure, so löst sich die grösste Menge der anorganischen Bestandtheile auf und die thierischen Substanzen bleiben zurück. Jedoch findet man, dass ungefähr 5 p.C. von diesen sich mit lösen und die phosphorsaure Kalkerde begleiten. Wird diese durch Ammoniak niedergeschlagen, so fällt die thierische Substanz mit nieder,

wenn auch nicht in chemischer Verbindung, doch in Fol der chemischen Verbindung so nahe stehenden Flächen hung *). Das Fluor wurde nach Wöhler's Method stimmt **).

Man sieht, wie hier nicht nur die Menge der organi Bestandtheile des Knochens mit der von Berzelius gef nen übereinstimmt, sondern auch die der einzelnen ano schen Verbindungen.

Bei Kindern ist bekanntlich die Menge der anorgan Bestandtheile bei weitem geringer, obwohl die Knoche Rumpfes nach Rees's Untersuchungen davon eine Ausnah machen scheinen, Untersuchungen, welche jedoch noch der Bestätigung bedürfen, ehe man sie benutzen darf, f Schlüsse darauf zu bauen.

Merkwürdig und beachtenswerth ist das Verhältniss, ches bei den Knochen zwischen der kohlensauren und der phorsauren Kalkerde stattfindet. Fernandes de Barro darüber Versuche angestellt ***), deren weitere Ausde wünschenswerth wäre. Daraus ergab sich, dass auf 10 phosphorsaure Kalkerde kommen:

	Kohlensaure Kalkerde:
bei Löwen	2,63
— Schafen	24,12
— Hühnern	11,70
— Fröschen	5,76
— Fischen	2,52.

Es scheint, dass die kohlensaure Kalkerde bei den (voren besonders gering sei.

Wenn die Knochen längere Zeit atmosphärischen Ei sen ausgesetzt sind, so verändern sie sich wohl, jedoch sehr wesentlich; namentlich sind sie, in Gruben aufbewahr als fossile Knochen vorkommend, oft ganz ähnlich wie f Knochen zusammengesetzt.

Der Einfluss der Lagerungsstätte auf die Zusammens der fossilen Knochen geht recht deutlich hervor aus zwei

*) Siehe meine physiol. Chemie. Heft 2. S. 158.

**) Dies. Journ. XVIII. 284.

***) *Journ. de chim. méd. IV. 116.*

gleichenden Analysen, welche ich mit den Bärenknochen aus der Gailenreuther Höhle angestellt habe, von denen der eine nahe der Oberfläche unter dem Boden, der andere aus beträchtlicher Tiefe gesammelt war. Die Analyse des erstern ist mit I, die des andern mit II bezeichnet.

	I.	II.
Thierische Substanz	4,20	16,24
phosphorsaure Kalkerde	62,11	56,01
kohlensaure Kalkerde	13,24	13,12
schwefelsaure Kalkerde	12,25	7,14
Fluorcalcium	2,12	1,96
phosphorsaure Magnesia	0,50	0,30
Kieselsäure	2,12	2,15
Eisenoxyd, Manganoxyd	2,12	2,00
Natron, Verlust	1,34	1,08
	100,00	100,00.

Ausserdem habe ich den Oberschenkelknochen eines fossilen Hirsches untersucht, dessen Fundort mir unbekannt ist, welcher jedoch nach der geringen Menge der thierischen Substanz, die er enthielt, wahrscheinlich den atmosphärischen Einflüssen nicht völlig entzogen gewesen ist. Bei der Analyse ergab sich:

Thierische Substanz	7,25
phosphorsaure Kalkerde	54,15
kohlensaure Kalkerde	19,26
schwefelsaure Kalkerde	12,24
phosphorsaure Magnesia	2,12
Fluorcalcium	2,08
Eisenoxyd, Manganoxyd, Verlust	2,90
	100,00.

Hier sehen wir mit der Abnahme der thierischen Substanz die Menge der kohlensauren Kalkerde zunehmen; zu gleicher Zeit ist in allen 3 Analysen die Menge des Fluorcalciums sehr bedeutend, was sich öfter bei fossilen Knochen findet, und endlich finden wir in den Hirschknochen die Menge des kohlensauren Kalkes weit grösser als in den Bärenknochen. Vielleicht kann man aus dem mehr oder minder bedeutenden Gehalt an kohlensaurer Kalkerde auf die Nahrung der Thiere

selbst schliessen, indem die Pflanzenfresser gewöhnlich reicher daran zu sein pflegen, so dass es selbst ein Leitfaden bei der Bestimmung des Thieres, dessen Knochen man aufgefunden hat, sein dürfte. Dagegen spricht Berzelius's Analyse der Ochsenknochen, welche nur 3 p.C. kohlensaure Kalkerde enthielten, während er in den Menschenknochen 11 p.C. davon nachwies.

Die knorpelige Substanz wird gewöhnlich nicht von der Atmosphäre gänzlich zerstört, sondern sie geht in den Boden, von dem der Knochen umgeben ist, mehr oder weniger unverändert über.

In Schweden befindet sich eine Ackererde, welche seit undenklichen Zeiten vortreffliches Getreide trägt, ohne jemals gedüngt zu sein. Berzelius untersuchte (1817) diese auf Veranlassung der schwedischen Ackerbau - Academie und fand, dass dieselbe kleine Knochenstückchen enthielt. Als sie mit Wasser mehrmals ausgekocht wurde, gab sie eine Auflösung, welche durch Gerbsäure gefällt wurde, ganz eben so, wie eine beim Kochen des Knochenknorpels erhaltene Flüssigkeit. Man hat daraus die Vermuthung gezogen, es sei diese Gegend ein Schlachtfeld gewesen. Bei der Untersuchung der Erde vom Leipziger Schlachtfelde, von verschiedener Gegend und Tiefe, fand ich diese Eigenschaften nicht, was wahrscheinlich nur darauf beruht, dass hier die Leichen sorgfältiger und an einzelnen Stellen begraben sind, während man sie damals über der Erde mag liegen gelassen haben.

Wenn die fossilen Knochen an Stellen liegen, wo sie mit verschiedenen Salzen in Berührung kommen, so können sie durch diese verschieden gefärbt werden. Bei Gegenwart von Schwefelkupfer durchziehen sie sich mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, werden dadurch grün gefärbt und nun zu Schmuckgegenständen als eine Türkisart verarbeitet. Namentlich wendet man dazu fossile Haifischzähne an; sie verändern oft an der Luft ihre Farbe.

Bei der Calcination der Knochen werden nicht nur alle thierischen Stoffe zerstört, sondern auch die mineralischen etwas verändert. Berzelius fand z. B. in den gebrannten Knochen folgende Bestandtheile:

	Menschenknochen.	Ochsenknochen.
Phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium	86,4	90,70
Kalkerde	9,3	1,45
Magnesia	0,3	1,10
Natron	2,0	3,75
Kohlensäure	2,0	3,00
	100,0	100,00.

Die Zusammensetzungen der Knochen in den verschiedenen Krankheiten sind uns nur wenig bekannt, obwohl wir wissen, dass sie in einzelnen Fällen sehr wesentlichen Veränderungen unterworfen sind. Krankheiten, welche den wesentlichsten Einfluss auf die Zusammensetzung der Knochen haben, sind die scrophulösen, unter denen sich namentlich in dieser Beziehung die Rhachitis und die Osteomalacie auszeichnen. Bei diesen beiden Leiden schwindet die Knochenerde aus dem Knochen und dieser wird, wie ein mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogener, weich, biegsam, unvermögend, dem Körper als Stütze zu dienen. Die Knochen, welche ihn tragen sollen, biegen sich unter der Last, verkrümmen sich nach und nach, brechen wohl gar ab. Aber auch schon durch den Zug, welchen die Muskeln ausüben, können diese Knochen verkrümmt werden, so dass selbst im Bette diese Unglücklichen krumme Glieder, ein gebogenes Kreuz u. s. w. erhalten. Man kann diese Knochen gewöhnlich mit Leichtigkeit biegen, und namentlich bei Kindern ist man im Stande, ihnen die Beine auf den Rücken zu legen u. s. f.

Bostock und Proesch haben diese Knochen einer nähern Untersuchung unterworfen; man sieht aus den angeführten Zahlen sogleich die ausserordentliche Abweichung von der Zusammensetzung der gesunden Knochen, welche oben angeführt worden ist:

	Bostock.	Proesch.	
	Rückenwirbel.	Rückenwirbel.	Rippenknochen.
Knorpel	79,75	74,64	49,77
phosphorsaure Kalkerde	13,60	13,25	33,60
phosphorsaure Magnesia	0,82	—	—
kohlensaure Kalkerde	1,13	5,95	4,60
schwefelsaure Kalkerde u. schwefelsaures Natron	4,70	0,90	0,40
Fett	—	5,26	11,63
	100,00	100,00	100,00.

H. Davy hat das Verhältniss der thierischen Substanz zu der erdigen in den rhachitischen Knochen untersucht; er fand:

	Substanz, thierische.	erdige.
Im Stachelfortsatz eines rhachitischen Kindes	40,7	59,3
in der Rippe eines rhachitischen Kindes	40,8	59,2
im Schienbein desselben Kindes	74,0	26,0
in einem erweichten Becken	75,8	24,2.

In Bostock's Analyse ist Fett und Knorpel zusammen angegeben worden. Der Gehalt an schwefelsaurem Kali und Natron scheint bei ihm auch etwas zu hoch ausgefallen zu sein. Aus Proesch's Analyse ersieht man, wie verschieden die Krankheit auf die verschiedenen Knochen einwirkt und wie sie gerade am furchtbarsten gegen diejenigen gerichtet zu sein scheint, welche am unentbehrlichsten und gerade als feste Stütze am wesentlichsten sind.

Ich habe Gelegenheit gehabt, die Knochen eines rhachitischen Kindes zu untersuchen, und zwar gleich nach dem Tode. Ich benutzte gleichfalls Rückenwirbel, aber auch Röhrenknochen und Rippenknochen, nämlich des Sternum. Ich fand:

	Rückenwirbel.	Radius.	Femur.	Sternum.
Knorpel	75,22	71,26	72,20	61,20
Fett	6,12	7,50	7,20	9,34
phosphorsaure Kalkerde	12,56	15,11	14,78	21,35
phosphorsaure Magnesia	0,92	0,78	0,80	0,72
kohlensaure Kalkerde	3,20	3,15	3,00	3,70
schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Natron	0,98	1,00	1,02	1,68
Fluorcalcium, Chlornatrium, Eisen, Verlust	1,00	1,20	1,00	2,01
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dabei hat der Knorpel selbst eine ganz wesentliche Veränderung erlitten. Man kann ihn nicht mehr durch Kochen in Leim verwandeln, wie den der gesunden Knochen. Er giebt auch nicht die leimähnliche Substanz, welche der gesunde, nicht ossificirte Knorpel beim Kochen liefert und welche Chondrin genannt wird. Die auffallende Abnahme der Knochenerde, welche hier in so ausserordentlich geringer Menge nur noch vorhanden ist, erklärt sich aus dem Uebergange der phosphorsauren Kalkerde in den Harn. Bei dem Kinde, dessen

Knochen ich untersucht habe, hatte ich Gelegenheit, wenige Tage vor seinem Tode den Harn gleichfalls einer Analyse unterwerfen zu können. Ich will nur anführen, dass ich 5—6mal mehr phosphorsaure Kalkerde darin fand, als er sonst zu enthalten pflegt.

Es wirft sich natürlich uns hier die Frage auf: wie ist es möglich, dass diese unlöslichen Salze, welche während des normalen Lebens nur in so geringer Quantität aus dem Körper ausgeführt werden, plötzlich in so grosser Menge ausgesondert werden? Die phosphorsaure Kalkerde hat, wie Berzelius vor sehr langer Zeit schon bemerkte, die Eigenschaft, von der *Milchsäure* mit grosser Leichtigkeit aufgelöst zu werden. Wenn man z. B. braun gefärbte Milchsäure durch Kochen mit Knochenkohle zu reinigen sucht, so ist man genöthigt, diese durch Salzsäure vorher von der phosphorsauren Kalkerde zu befreien. Versäumt man diess, so findet man die ganze Menge dieses Salzes von der Milchsäure aufgenommen. Diese Säure erscheint nun im normalen Zustande des Organismus zwar in allen Flüssigkeiten desselben, aber in sehr geringer Quantität; sie ist die Ursache, dass fortwährend Knochenerde in den Harn übergeht, und in diesem finden wir auch die Milchsäure selbst wieder. Vermehrt sich durch irgend einen Umstand die Quantität dieser Säure im Körper, so muss sie auch eine grössere Menge der Knochenerde auflösen und aus dem Körper herausschaffen, während nicht so viel wieder von aussen zugeführt werden kann, um diesen Verlust zu ersetzen.

Bekannt ist die Umwandlung einiger Pflanzenstoffe, namentlich des Milchzuckers, des Traubenzuckers, der Stärke, des Gummi's in Milchsäure durch die Schleimhaut des Magens. Diese Umwandlung, welche im *gesunden Zustande des Magens* und der *Verdauung* nur langsam vor sich geht, kann zu einer ausserordentlichen Stärke gesteigert werden. Die Stoffe werden schnell und vollständig in Milchsäure umgeändert, diese wirkt nun sehr auflösend auf die Knochenerde, zieht die Knochen fortwährend aus und geht mit der Auflösung selbst in den Harn über. Die Richtigkeit dieser Ansicht ergiebt sich aus der sauren Beschaffenheit des untersuchten Harns jenes rhachitischen Kindes. Die darin vorgefundene Menge der Milchsäure überstieg die gewöhnlich in demselben enthaltene um das Vierfache.

Die Krankheit scheint also ursprünglich nicht eine Knochenkrankheit zu sein, sondern die Folge einer fehlerhaften Verdauung und Ernährung; es kann daher auch nichts fruchten, wenn man das Heilverfahren gegen den Knochen selbst richtet, sondern es muss sich auf die Verdauungsorgane und auf die Modification der Nahrungsmittel beziehen. Diese dürfen natürlich nur solche sein, welche nicht Stoffe enthalten, die der Umwandlung in Milchsäure fähig sind; es dürfen daher keine vegetabilischen Stoffe, keine zucker-, stärke-, gummihaltende Substanzen sein, nicht Milch *), sondern andere thierische Nahrungsmittel, welche zugleich reich an phosphorsaurer Kalkerde sind und auf diese Weise den Mangel wenigstens einigermaassen wieder ersetzen können. Ganz absurd erscheint es daher, Mittel wie die Färberröthe anwenden zu wollen, welche, weil sie die Knochen roth färbt, sie nun auch gesund machen soll.

Eine zweite Krankheit des Knochensystems, welche gleichfalls eine chemische Veränderung desselben hervorruft, ist die Arthritis. Die Knochen werden theils selbst dabei verändert, theils lagern sich auf ihnen feste chemische Verbindungen ab, welche als fremde Körper jetzt wirken und Entzündung der umliegenden Theile hervorrufen. Es sind namentlich die Gelenkköpfe, welche durch diese festen Substanzen umgeben zu werden pflegen. Wollaston fand sie häufig bestehend aus reinem harnsaurem Natron, mit wenig thierischer Materie verbunden. Schon Forbes hatte 1793 die Anwesenheit der Harnsäure darin geahnt, doch wurde dieselbe von Fourcroy und Guyton de Morveau für phosphorsaure Kalkerde erklärt. 1797 bewies Wollaston die Richtigkeit der Forbes'schen Ansicht. John hingegen fand in einer solchen Concretion 73 p.C. thierischer Materie mit schmierigem Fett und ein wenig Natron, 10 p.C. kohlensaure Kalkerde, 17 p.C. phosphorsaure Kalkerde. Andere gichtische Tophen bestanden nach demselben Chemiker aus 56,2 p.C. thierischer Substanz mit Fett, 3,2 p.C. kohlensauren, phosphorsauren Kali's und Chlorkalium,

---

*) Sehr häufig leiden Kinder an der Rhachitis, welche ungewöhnlich lange an der Brust genährt worden sind.

12,5 p.C. kohlensaurer Kalkerde, mit ein wenig kohlensaurer Magnesia, 28,1 p.C. phosphorsaurer Kalkerde.

Laugier hat eine Concretion dieser Art aus dem Kniegelenk analysirt und sie bestehend gefunden aus 16,7 thierischer Substanz, welche häutig und in Wasser nicht löslich war, 16,7 Harnsäure, 16,7 Natron, 8,4 Kalkerde, 16,7 Chlornatrium, 8,4 Wasser. Dabei sind 16,71 Verlust, vielleicht auf Kohlensäure und Ammoniak zu schieben. Diese Analyse verdient gewiss sehr wenig Vertrauen, indessen habe ich sie angeführt, um durch sie auf den grossen Chlorgehalt aufmerksam zu machen, welcher füglich nicht ganz unrichtig angegeben sein kann und der gewiss in Verbindung mit Natrium hier auftritt.

Auf Cruveilhier's Veranlassung hat Barruël d. Ae. ein gichtisches Concrement näher untersucht, in welchem er gleichfalls hauptsächlich harnsaures Natron fand. Wurzer fand ein mit Laugier ziemlich übereinstimmendes Resultat, nämlich Harnsäure 20,0, Natron 20,0, Kalk 10,0, Chlornatrium 18,0, Chlorkalium 2,2, thierische Substanz 49,5 und Wasser 10,3.

Die arthritischen Beckenknochen sind von Bergemann einer Untersuchung unterworfen worden. Sie waren zellig, leicht, abbröckelnd, viel mehr organische Substanz als andere enthaltend, eine grosse Menge (17 p.C.) einer bituminösen, beim Erwärmen stark riechenden Masse, welche Eigenschaft vielleicht dem Firnisse zuzuschreiben ist, wenig Knochenerde und Fluorcalcium.

Dieser Mangel an Angaben veranlasste mich, einige Untersuchungen hierüber anzustellen, indem ich dazu theils Knochen wählte, welche selbst mit den Concretionen bedeckt waren, theils solche, welche sich frei von ihnen zeigten. Der Oberschenkelknochen, welcher im Kniegelenke starke Tophen zeigte, und die gesund scheinenden Vorderarmknochen wurden analysirt, ausserdem auch die Concretion selbst. Diese bestand aus:

Harnsaurem Natron	34,20
harnsaurer Kalkerde	2,12
kohlensaurem Ammoniak	7,86
Chlornatrium	14,12
Wasser	6,80
thierischer Substanz	32,53
Verlust	2,37
	100,00.

Vogel hat in diesen Concretionen zuerst die harnsaure Kalkerde bemerkt, welche wahrscheinlich niemals fehlen möchte. Die Knochen selbst fand ich folgendermaassen zusammengesetzt:

	Oberschenkelknochen.	Vorderarmknochen.
Thierische Substanz	46,32	45,96
phosphorsaure Kalkerde	42,12	43,18
kohlensaure Kalkerde	8,24	8,50
phosphorsaure Magnesia	1,01	0,99
Fluorcalcium, Natron mit Chlornatrium u. Verlust	2,31	1,37
	100,00	100,00.

In beiden Fällen ist ein Ueberschuss des Knorpels vorhanden, da dieser sonst nur einige 30 p.C. zu betragen pflegt. Zugleich sehen wir hieraus das ganz interessante Resultat, dass das örtliche Leiden keinen Einfluss auf die locale Zusammensetzung des einzelnen Knochens hat, sondern dass das ganze Knochensystem gleichmässig ergriffen ist. Daher ist der Knochenbruch eines Arthriticus, auch wenn nicht gerade der örtlich mechanisch angegriffene Knochen verletzt ist, immer schwieriger zu heilen als andere Knochenbrüche; zuweilen widersteht er gänzlich der Heilung.

Dabei sieht man nun auch aus der Vergleichung mit der Analyse der an dem Knochen haftenden Concretion, dass diese nicht etwa entsteht, indem sie Substanz aus dem Knochen aufnimmt, denn gerade die in dem Knochen fehlenden Bestandtheile entdecken wir in ihr nicht wieder. Auch war es mir nicht möglich, umgekehrt die Stoffe aus der Concretion in den Knochen aufzufinden. Vergeblich habe ich nach Harnsäure gesucht, und nur in der nächsten Umgebung des Concrements konnte ich in dem Knochen etwas davon bemerken.

Zuweilen sind die Knochen ausserordentlichen Wucherungen unterworfen, wodurch bedeutende *Exostosen* entstehen, welche, an und für sich gefahrlos, dadurch schädlich werden, dass sie die weichen Theile drücken, aus ihrer Lage drängen, reizen und schmerzhafte und gefährliche Uebel hervorrufen. Lassaigne hat die Zusammensetzung einer Exostose untersucht, zugleich mit einem von selbst verdickten Knochen. Er fand folgende Zusammensetzung (mit I bezeichne ich die von

[illegible]est entstandene Verdickung, mit II den daran befindlichen [illegible]sunden Knochen und mit III die Exostose):

	I.	II.	III.
Thierische Substanz	43,0	41,6	46,0
lösliche Salze	14,2	8,6	10,0
kohlensaure Kalkerde	6,5	8,2	14,0
phosphorsaure Kalkerde	36,3	41,6	30,0
	100,0	100,0	100,0.

Die Verdickung sowohl wie die Exostose enthalten also [illegible]hr thierische Substanz als der gesunde Knochen, mehr lös[illegible]he Salze, und die Exostose mehr kohlensaure Kalkerde. Man [illegible]t übrigens aus dieser vergleichenden Analyse, dass die Exos[illegible]e keine allgemeine Krankheit des Knochensystems, sondern [illegible] ein local sich ausdrückendes Leiden ist.

XVIII.

[V]orläufige Notiz über einen aus dem Nar[co]tin (Opian) entstehenden neuen organischen Körper, Opiansäure.

Von

LIEBIG und WÖHLER.

(Gött. gel. Anzeigen, 188. Stück. 1842.)

Dieser besonders durch seine Entstehungsweise merkwür[di]ge Körper wird erzeugt, wenn Narcotin unter gewissen Um[stä]nden oxydirenden Einflüssen ausgesetzt wird. Am besten er[hä]lt man ihn auf folgende Weise: Man löst Narcotin in ver[dü]nnter Schwefelsäure auf, und zwar in einem bedeutenden [Ü]berschusse derselben, schüttet zu dieser Lösung fein gerie[be]nen Braunstein und erwärmt. Sie fängt bald an, sich saff[ra]ngelb zu färben und Kohlensäuregas zu entwickeln. Man [er]hitzt zum Sieden und unterhält dieses so lange, als sich noch [Ko]hlensäure entwickelt. Man überzeugt sich, dass zuletzt so[w]ohl Braunstein als Schwefelsäure noch im Ueberschusse vor[ha]nden sind. Dann filtrirt man siedend heiss. Beim Erkalten [er]starrt die Flüssigkeit fast gänzlich zu einem Magma von fei[ne]n Krystallnadeln. Diese sind die Opiansäure. Man bringt

die Masse auf ein Filter, lässt die gelb gefärbte Flüssigkeit ablaufen, wäscht einige Male mit kaltem Wasser aus, presst die Säure zuletzt möglichst stark und reinigt sie durch Behandeln mit guter Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Die Opiansäure krystallisirt in sehr feinen seideglänzenden Prismen von nicht bestimmbarer Form. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem um so viel mehr, dass eine siedend heiss gesättigte Lösung beim Erkalten, wie die der Benzoësäure, fast ganz gesteht. Sie ist auch in Alkohol löslich. Sie reagirt sauer, besitzt aber einen nur schwachen, schwach bittern Geschmack. Sie schmilzt leicht zu einem klaren Oel und erstarrt krystallinisch, bleibt aber amorph, wenn sie über ihren Schmelzpunct erhitzt war. Sie scheint nicht flüchtig zu sein, wiewohl sie sich überdestilliren lässt, was aber nur auf dem Umstande beruht, dass sie sich an den Wänden des Gefässes hinauf zieht. An der Luft erhitzt, verbreitet sie einen ganz ähnlichen aromatischen Geruch wie das Narcotin; wie dieses ist sie leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender russender Flamme.

Die Opiansäure treibt die Kohlensäure aus; sie bildet mit allen Basen lösliche Salze. Die Salze von Silber- und Bleioxyd krystallisiren in dünnen glänzenden Prismen und Blättern.

Sie enthält keinen Stickstoff. Auf ihre Zusammensetzung, auf die Erklärung ihrer Bildung aus dem Narcotin und auf ihr merkwürdiges Verhalten zu Ammoniak werden die Verfasser ausführlich zurückkommen.

XIX.

Thermochemische Untersuchungen.

Von

H. HESS.

(Vom Verf. mitgetheilt aus dem *Bullet. scient. de l'Acad. de St. Petersbourg* *).)

1) Die Wärmeentwickelung, welche jede chemische Vereinigung begleitet, hat stets die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf sich gelenkt, auch sehen wir an diesen Theil der Wissenschaft die Namen Crawford, Lavoisier, Dalton, H. Davy, J. B. Richter **), Dulong u. A. geknüpft. Jedoch sind die Fortschritte in diesem Gebiete bisher nur auf die Kenntniss einiger sehr einzeln stehenden Thatsachen beschränkt. Mit allem Anspruch auf die Nachsicht der Leser begebe ich mich daher jetzt an diese Aufgabe.

2) Vor einiger Zeit stellte ich in einer Notiz das Gesetz ***) auf: *Wenn zwei Substanzen sich in mehreren Verhältnissen verbinden, so stehen die von diesen Verbindungen entwickelten Wärmemengen unter sich in multiplen Verhältnissen.* Dieses Resultat fand ich auf folgende Weise.

3) Ich begann damit, Schwefelsäure und Wasser in bestimmten Verhältnissen zu mischen. Da $H\dddot{S}$ nicht ohne Gefahr mit Wasser zu $H_2\dddot{S}$ verdünnt werden kann, so musste ich eine indirecte Methode anwenden. Ich bestimmte, wie weit die Säure verdünnt werden musste, damit ein neuer Wasserzusatz keine mit dem Thermometer wahrnehmbare Temperaturerhöhung hervorbringe. Das Thermometer liess Zehntelgrade mit Ge-

---

*) Von diesen Untersuchungen, welchen der Hr. Verf. schon seit einigen Jahren sich mit unausgesetzter Thätigkeit widmet, sind bereits in diesem Journale einige briefliche Nachrichten des Hrn. Hess den Lesern mitgetheilt worden. Vgl. XVII. 490. XX. 123. XXII. 185. Die Wichtigkeit des Gegenstandes erfordert jedoch eine ausführlichere Mittheilung, welche wir nicht länger zurückhalten dürfen. D. Red.

**) Vgl. Hess, über die Arbeiten von J. B. Richter. Dies. Journ. XXIV. 420.

***) Ebendas. XVII. 490.

nauigkeit beobachten. Darauf suchte ich mit Parkes's *) Tafeln die Wassermenge, welche nöthig ist, um Schwefelsäure mit 1, 2, 3, 4, 5 At. Wasser auf diese Dichtigkeit zu bringen.

Ich bereitete deshalb eine gewisse Menge dieser Säure mit verschiedenem Wassergehalte und vermischte sodann eine Portion einer dieser Säuren mit der gehörigen Wassermenge in einem Glasgefäss; beide Flüssigkeiten hatten genau gleiche Temperatur. Nach der Mischung gab das Thermometer deren Temperatur. Da die Masse der Flüssigkeit und ihre Temperaturerhöhung bekannt war, so hatte man die durch die Vereinigung entwickelte Wärme. Als Einheit nahm ich einen Theil als wasserfrei betrachtete Schwefelsäure. Gesetzt, der Versuch wäre mit $\dot{H}_8\dddot{S}$ angestellt, so war die darin enthaltene Menge $\dddot{S}$ bekannt, z. B. 4 Th. Die von dem Versuche angegebene Wärmemenge durch 4 dividirt, zeigt also an, wie viel Theile Wasser durch einen Theil wasserfreier Säure um einen Grad C. in der Temperatur erhöht werden. Auf diese Weise wurden die früheren Resultate erhalten:

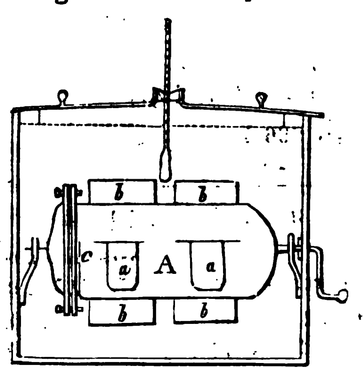
Säure.	Entwickelte Wärmeeinheiten.	Multipla.
$\dot{H}_6\dddot{S}$	43,8	2
$\dot{H}_4\dddot{S}$	67,2	3
$\dot{H}_3\dddot{S}$	93,5	4
$\dot{H}_2\dddot{S}$	132,6	6
$\dot{H}\dddot{S}$.	227,5	10.

4) Diese Zahlen sind nicht ganz richtig, namentlich da die Wärmecapacität der Flüssigkeiten nahe gleich der des Wassers angenommen wurde. Nach dieser berichtigt, werden die Zahlen ungefähr:

$$\dot{H}_6\dddot{S} = 39,4$$
$$\dot{H}_4\dddot{S} = 60,4$$
$$\dot{H}_3\dddot{S} = 84,1$$
$$\dot{H}_2\dddot{S} = 119,34$$
$$\dot{H}\dddot{S} = 204,75.$$

*) *Parkes, Chemical Essay, I. 504.*

5) Diese Versuche wurden nach einer andern Methode wiederholt. Die Figur stellt ein kupfernes Calorimeter dar;



s besteht aus einem Kasten, zur Aufnahme von Wasser; inwendig befindet sich ein Cylinder *A*, wie sein Deckel, mit breitem Rande, welcher abgeschliffen ist, so dass durch 8 Schrauben beide Ränder an einander befestigt werden können. Das Aeussere des Cylinders ist mit Flügeln von Kupferplatten *b* versehen, welche als Rührer dienen. Der Cylinder *A* ruht mit seiner Axe auf 2 Stützen und wird durch eine Handhabe umgewandt. Diese sitzt am Kasten, und nach ihrer Ablösung kann der Cylinder herausgenommen werden.

Das Verfahren ist folgendes: Man legt den Cylinder auf eine hölzerne Unterlage, auf der er fest liegt, nimmt den Deckel ab und findet fast im Niveau des Randes die Scheidewand *c*, welche sich bis zur halben Höhe des Cylinders erhebt. Man setzt ein Kupfer- oder Glasgefäss hinein und schüttet diejenige der beiden Flüssigkeiten hinein, welche den kleinern Raum einnimmt; die andere Flüssigkeit giesst man in den Cylinder selbst. Nun setzt man den Deckel auf; der Verschluss wird durch eine Blei-, oder besser, durch eine Kautschukscheibe bewerkstelligt. Darauf wird der Apparat wieder zusammengestellt. Nach Aufzeichnung der Temperatur dreht man die Handhabe um, das Gefäss stürzt um, die Flüssigkeiten mischen sich, das Thermometer zeigt die Temperaturerhöhung an. Man beobachtet, bis die Temperatur anfängt abzunehmen. Der Kupferkasten war mit einer Pappbülle umgeben.

6) Der ganze Apparat nebst der Bleischeibe, wegen der Wärmecapacität berichtigt, entsprach 309 Gr. Wasser. Ohne

die Scheibe wog er 3158,1 Gr. Die Wärmecapacität des Kupfers 0,0949 gesetzt, war er gleich 299,7 Gr. Wasser. Ueberdiess fasste der Apparat 7500 Gr. Wasser.

7) Apparat voll Wasser 7809,7
Glasgefässe 100 Gr. × 0,19 19,0

Säure $\dot{H}\dddot{S}$ 266,4 —
Wasser 48 —

314,4 ($\dot{H}_2\dddot{S}$) × 0,474 149,9

Gesammtmasse 7978,6.

Temperaturerhöhung = 2,1°. Diess giebt 77,17.

8) Apparat voll Wasser 7809,7
Glasgefässe 100 Gr. × 0,19 19,0

Säure ($\dot{H}\dddot{S}$) 370 Gr.
Wasser 71 —

441 × 0,474 210,3

8039,0.

Temperaturerhöhung = 2,9°; 77,33.

Wo nicht das Gegentheil bemerkt ist, wurde die Wärmecapacität durch einen Versuch bestimmt.

9) Apparat voll Wasser 7809,7
Glasgefässe 150 Gr. × 0,19 27,5

Säure ($\dot{H}\dddot{S}$) 185 Gr.
Wasser 71 —

256 ($\dot{H}_3\dddot{S}$) × 0,5 128,0

7965,2.

Temperaturerhöhung = 2,2°; 116,7.

Wärmecapacität von $\dot{H}_3\dddot{S}$ annähernd geschätzt.

10) Apparat voll Wasser 7809,7
Glasgefässe 150 Gr. × 0,19 27,5

Säure ($\dot{H}_2\dddot{S}$) 528 Gr.
Wasser 85 —

613,2 × 0,5 306,6

8143,8.

Temperaturerhöhung = 1,07°; 38,56.

11) Ich versuchte nun auch die durch wasserfreie Sä

bewirkte Temperaturerhöhung zu bestimmen *). Nur der innere Cylinder wurde angewandt.

Glas	5,26	berichtigt nach der Wärmecapacität,
Cylinder	93,47	
Säure	15,97	
Wasser	700,00	
	814,70.	

Temperaturerhöhung = 10°, daraus 510,1.

Wärmecapacität wurde vernachlässigt.

12) Wir haben aus diesen Versuchen folgende Reihe:

Zusammensetzung.	Entwickelte Wärme.	
$\dddot{S} + \dot{H}$	= 310,4	8
$\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}$	= 77,86	2
$\dot{H}_2\dddot{S} + \dot{H}$	= 38,9	1
$\dot{H}_3\dddot{S} + 3\dot{H}$	= 38,9	
$\dot{H}_6\dddot{S} + x\dot{H}$	= 38,9	
	504,96.	

Darnach muss man beim Vermischen mit einem Ueberschusse von Wasser erhalten:

$$\dddot{S} = 504,96$$
$$\dot{H}\dddot{S} = 194,60$$
$$\dot{H}_2\dddot{S} = 116,7$$
$$\dot{H}_3\dddot{S} = 77,8$$
$$\dot{H}_6\dddot{S} = 38,9.$$

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen ist so gross, dass sie das Gesetz der multiplen Verhältnisse für die entwickelte Wärmemenge völlig erweist.

13) *Wenn eine Vereinigung zweier Stoffe stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge constant, es mag die Verbindung direct oder indirect und nach einander geschehen.*

Der Versuch wurde mit Ammoniakflüssigkeit (0,936 spec. Gew.) angestellt.

*) Die Details der einzelnen Versuche sollen, wie hier, so auch in der Folge, nicht immer mitgetheilt und verweisen die Leser, welche sich dafür besonders interessiren, auf das Original im 8. Bande des *Bullet. scient. de St. Petersb.* (D. Red.)

14) Apparat voll Wasser 7809,7
Glasgefässe 100 Gr. × 0,19 19,0
Säure ($\dot{H}\dddot{S}$) 92,5 Gr.
Ammoniak 280,5 —
373,0 × 0,828 308,8
8137,5.
Temperaturerhöhung bei Versuch 1 = 5,44°, 2 = 5,6°, Mittel 5,52°; 595,8.

15) Apparat voll Wasser 7809,7
Glasgefässe 100 × 0,19 19,0
Säure ($\dot{H}_2\dddot{S}$) 88,00 Gr.
Ammoniak 233,75 —
321,7 × 0,76 244,5
8073,2.
Temperaturerhöhung = 3,92°; 518,9.

16) Apparat voll Wasser 7809,7
Glas 100 × 0,19 19,0
Säure ($\dot{H}_3\dddot{S}$) 81,5 Gr.
Ammoniak 187,0 —
268,5 × 0,77 206,7
8035,4.
Temperaturerhöhung = 2,9°; 480,5.

17) Apparat voll Wasser 7809,7
Glas 19,0
Säure ($\dot{H}_6\dddot{S}$) 70,5 Gr.
Ammoniak 93,5 —
164,0 × 0,786 128,9
7957,6.
Temperaturerhöhung = 1,7°; 446,2.

18) Wir haben also als Ausgangspunct die Säure $\dot{H}_2\dddot{S}$; fügen wir zu jedem der nachfolgenden Resultate die während des Verbindens der Säure mit dem Wasser entwickelte Wärmemenge hinzu, so haben wir für die Wärmemengen, welche bei der Sättigung von einem Theile Säure ($\dddot{S}$) mit Ammoniak entwickelt werden:

Säure.	Wärmemenge, entwickelt von Ammoniak.	Wasser.	Summe.
$\dot{H}\dddot{S}$	595,8	—	595,8
$\dot{H}_2\dddot{S}$	518,9	77,8	596,7
$\dot{H}_3\dddot{S}$	480,5	116,7	597,2
$\dot{H}_6\dddot{S}$	446,2	155,6	601,8
		Mittel	597,9.

19) Die wasserfreie Säure entwickelt im Ganzen 510,1, on man zur Erlangung der Wärmemengen, die sie, um zu werden, entwickelt, 38,9 abziehen muss; daher würde wasserfreie Säure mit Aetzammoniakflüssigkeit 1069,1 geben.

Versuche mit Kali.

20) Das Kali verbindet sich, wie die Schwefelsäure, mit eren Verhältnissen Wasser, so dass bei gleicher Menge li neben verschiedener Dichtigkeit der Lösung verschiedene ltate erhalten werden. Diese muss so verdünnt genommen len, dass auf Zusatz von Wasser keine Wärme mehr entelt wird. Da die Flüssigkeit zu gross war, um das Caloter anzuwenden, bediente ich mich der Methode des Verhens. Das Gefäss war eine fast kugelförmige Flasche von t. Inhalt. Ihr Gewicht war 290 Gr. = 55 Gr. Wasser. spec. Wärme der Flüssigkeit des Gemisches war 0,943 nden.

1) Säure $\dot{H}_6\dddot{S}$.

Wasser	700 Cb. C.	
Kalilauge	100 —	
Säure	33 —	= 20 Gr. wasserfreie Säure
	833 Cb. C.	Spec. Gew. 1,025.
Temperaturerhöhung = 16,6°, daraus		445,4.

2) Säure $\dot{H}_3\dddot{S}$.

Wasser	700 Cb. C.	
Kalilauge	100 —	
Säure	20,62	= 20 Gr. wasserfreie Säure,
spec. Gew. des Gemenges 1,025.		
Temperaturerhöhung = 11,4°, daraus		483,4.

23) Säure $\dot{H}_2\dddot{S}$.
Wasser und Kalilösung 800 Cb. C.

Säure 16 Gr., darin 20 Gr. $\dddot{S}$
spec. Gew. des Gemenges 1,025.
Temperaturerhöhung = 12,5°, daraus 527,1.

24) Säure $\dot{H}\dddot{S}$.
Wasser und Kalilösung 800 Cb. C.

Säure 13,4 — = 20 Gr. $\dddot{S}$
spec. Gew. 1,025.
Temperaturerhöhung = 14,2°, daraus 597,2.

25) Daraus findet man:

Säure.	Wärmemenge, entwickelt von Kali.	Wasser.	Summe.
$\dot{H}\dddot{S}$	597,2	—	597,2
$\dot{H}_2\dddot{S}$	527,1	77,8	604,9
$\dot{H}_3\dddot{S}$	483,4	116,7	600,1
$\dot{H}_6\dddot{S}$	443,4	155,6	601,0
		Mittel	601,0.

Versuche mit Natron im Calorimeter.

26) Säure ($\dot{H}_6\dddot{S}$) 46,5 Gr.
Natronlauge 349,5 —
396,0 Gr. × 0,797 = 315,6
Glas 19,0
Apparat voll Wasser 7799,7
8134,3.
Temperaturerhöhung = 1,1°, daraus 447,4.

27) Säure ($\dot{H}\dddot{S}$) 24,6 Gr.
Natronlösung 349,5 —
374,1 Gr. × 0,797
Apparat voll Wasser 7818,7.
Temperaturerhöhung = 1,5°, daraus 608,7.

28) Daraus ergiebt sich:
$\dot{H}_6\dddot{S}$ = 447,4 155,6 603,0
$\dot{H}\dddot{S}$ 608,7

Wenn die beim Natron und Kali gefundenen Zahlen gleich sind, so darf man schliessen, dass die Wärmeentwickelung, die man beim Vermischen von $\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}}$ mit $10\,\dot{\mathrm{H}}$ beobachtet, sich nicht bei Vereinigung der beiden Flüssigkeiten äussert, und diess würde vermuthen lassen, dass $\dot{\mathrm{Na}}$ sich wenigstens mit 10 At. Wasser verbinden kann.

Versuche mit Kalk.

29) Der Kalk wurde wasserfrei gewogen, mit 700 Gr. Wasser in eine Flasche gebracht; nach völliger Abkühlung wurde die Säure hinzugebracht. Wie bei den Alkalien wurde ein Ueberschuss angewandt, um weder Kohlensäure entwickeln zu lassen, welche zufällig mit der Basis verbunden sein konnte, noch Bicarbonat zu bilden. War die Mischung nachher flüssig, so wurde die Wärmecapacität direct bestimmt; beim Kalk konnte diess nicht geschehen, deshalb wurde die Zusammensetzung des Gemenges und die specifische Wärme jeder darin enthaltenen Substanz in Betracht genommen.

30) Säure $\dot{\mathrm{H}}_6\,\dddot{\mathrm{S}}$.

Substanzen.		Erfolgendes Gemenge.		Wasser.
Säure	46,5 Gr.	$\dot{\mathrm{Ca}}\,\dddot{\mathrm{S}}+\dot{\mathrm{H}}$	43,18×0,302	13,04
Kalk	53,1 —	$\dot{\mathrm{Ca}}\,\dot{\mathrm{H}}$	51,19×0,2	10,24
Wasser	700,0 —	Wasser	705,23	705,23
Glas				55,00
				783,51.

Temperaturerhöhung = 12,0°, daraus 481,8.

31) Säure $\dot{\mathrm{H}}_2\,\dddot{\mathrm{S}}$.

Substanzen.		Erfolgendes Gemenge.		Wasser.
Säuren	28,48	$\dot{\mathrm{Ca}}\,\dddot{\mathrm{S}}+\dot{\mathrm{H}}$	43,18×0,302	13,04
Kalk	53,10	$\dot{\mathrm{Ca}}\,\dot{\mathrm{H}}$	51,19×0,2	10,24
Wasser	700,00		687,21	687,21
Glas				55,00
				765,49.

Temperaturerhöhung = 14,[illegible]°, daraus 543,5.

32) Für $\dot{\mathrm{H}}\,\dddot{\mathrm{S}}$. Die Säuremenge = 24,6. Die übrigen Substanzen bleiben dieselben. Temperaturerhöhung = 16,5°, daraus 628,3.

Daraus folgt:	$\dot{H}\dddot{S}$		628,3
	$\dot{H}_2\dddot{S}$	543,5+ 77,8	621,3
	$\dot{H}_3\dddot{S}$	481,8+155,6	637,4.

33) Im Calorimeter wiederholt. Säure $\dot{H}_6\dddot{S}$.

Vor der Vermischung.		Nach derselben.		Wasser.
Kalk	106,37 Gr.	$\dot{C}a\,\dddot{S}+\dot{H}_2$	86,37×0,302	26,08
Säure	93,06 —	$\dot{C}a\,\dot{H}$	102,58×0,2	20,51
Wasser	206,70 —	Wasser	307,17	307,17
Glas und Apparat voll Wasser				7818,70
				8172,46.

Temperaturerhöhung = 2,4°, daraus 489,2.

34) Um Fehler zu vermeiden, welche hierbei stattgefunden haben konnten und aus einer nicht vollkommenen Gleichheit der Temperatur des Kalkes mit der des Zimmers und einer nicht vollkommenen Mengung des Kalkes mit der Schwefelsäure entstehen konnten, wurde der Versuch wiederholt; es ergab sich dabei das Resultat 490,9.

35) Für die Säure $\dot{H}_2\dddot{S}$ wurde das Resultat 564,6
bei der Wiederholung 556,4
gefunden.

36) Für $\dot{H}\dddot{S}$ das Resultat 645.

37) Daraus folgt:

$\dot{H}\,\dddot{S}$	645	0	645
$\dot{H}_2\,\dddot{S}$	564,6	77,8	642,4
$\dot{H}_2\,\dddot{S}$	556,4	77,8	634,2
$\dot{H}_6\,\dddot{S}$	490,9	155,6	646,5
$\dot{H}_6\,\dddot{S}$	489,2	155,6	644,8
		Mittel	642,6.

Diese Zahl ist beträchtlich grösser als die früher erhaltene (600); diess kann daher kommen, 1) dass die beiden mit dem $\dddot{S}\,\dot{C}a$ verbundenen Atome Wasser bei ihrer Verbindung mit diesem Wärme entwickeln, und 2) dass diess die Schwefelsäure bei ihrer Consolidirung thäte.

38) Ich fand bei zwei Versuchen, dass, wenn Gips ge-

steht, derselbe auf 1 At. Schwefelsäure ($\dddot{S}$) 36,5 oder 37,7 Wärme entwickelt. Diese Zahl ist etwas zu klein, da der Gips sich nur nach und nach mit dem Wasser vereinigt, wodurch die Auffangung der entwickelten Wärme schwierig wird. Zieht man diese Zahl von 642,5 ab, so erhält man 604,9 für die von der Schwefelsäure und Kalk entwickelte Wärme, die der wasserfreien Säure zu 1076,1 genommen.

Daraus scheint hervorzugehen, dass die Consolidirung der Schwefelsäure keinen Einfluss habe.

39) Die durch die Verbindung von Wasser mit Kalk entwickelte Wärme hatte ich zuvor gefunden zu 167,2.

Versuche mit Salzsäure.

40) Eine Salzsäure $\dot{H}+H\,Cl$ würde 0,802 Säure enthalten, sie ist nicht bekannt; die concentrirteste ist $\dot{H}_6+H\,Cl$ und enthält 0,402 $H\,Cl$. Spec. Gew. 1,2. Die Säure $\dot{H}_{12}\,H\,Cl$ enthält 0,252 $H\,Cl$. Spec. Gew. 1,125. Diese wurde angewandt. Beim Vermischen mit Wasser entwickelt die Säure noch Wärme.

41) Säure $\dot{H}_{12}$ $\dot{H}\,Cl$ 112,5
Wasser 700,0

812,5×0,91 = 739,37

Glas 55.

Temperaturerhöhung = 2°. Daraus folgt für 1 At. 50,84. $\dddot{S}$ = 1 ist hier immer als Einheit angenommen. Diess bringt das Atom von $H\,Cl^2$ auf 0,908.

42) Für Ammoniak aus zwei Versuchen ganz übereinstimmend 316,8.

43) Drei Versuche, in denen Säure und Ammoniak zugleich mit dem Wasser vermischt wurden, gaben:

367,70
364,90
374,70

Mittel 369,10.

Diess stellt dar 318,8+50,84 = 369,64.

44) Für Aetzkali folgte aus dem Versuche 361,9.

45) Für Aetznatron 376,4.

46) Für dasselbe im zweiten Versuche 360

Mittel aus beiden 368,2.

47) Für das Kalkhydrat wurde die Zahl gefunden 435,2.

Bei der Wiederholung des Versuches 437,6.

48) Auf dem Wege der Mengung 436,3.

Bei der Wiederholung mit einer Säure, deren Dichte 1,125 war, gab der Versuch 449,6.

Das Mittel für die Wärme, welche bei der Sättigung der Salzsäure durch Kalkerdehydrat entwickelt wird, ist also 439,7.

49) Nach der Erlangung der Zahl 435,2 (§. 47) wollte ich den Versuch auf eine andere Weise bestätigen. Ich mischte die Säure geradezu mit ungelöschtem Kalk; dabei erhielt ich 747,5, eine Zahl, die zu gross war, denn 435,2 + 167,2 (§. 39) = 602,4. Da ich bei der Wiederholung fast die nämliche Zahl erhielt, prüfte ich sie durch die Vermengungsmethode. Ich glaubte darauf, dass die bei der Verbindung des Kalkes mit dem Wasser entwickelte Wärme schlecht bestimmt sei (§. 39) und wiederholte den Versuch (s. §. 53 und 54). Ausserdem suchte ich die Wärmemenge zu bestimmen, welche sich bei der Verbindung des wasserfreien Chlorcalciums mit Wasser entwickelt (s. §. 55 u. 56).

50) Eine genaue Messung der Wärmemenge, welche sich bei der Sättigung einer Säure durch wasserfreien Kalk entbindet, ist schwierig. Der erste Versuch, der eine zu hohe Zahl gegeben hatte, war mit einem Ueberschuss von Kalk angestellt; wendet man die nur erforderliche Menge von Kalk an, so ist die Sättigung unvollkommen, der wasserfreie Kalk wird, mit einer Säure behandelt, hart und widersteht dann dem Eindringen derselben. Ein geringer Ueberschuss von Kalk giebt dasselbe Resultat; die Flüssigkeit bleibt noch sauer, selbst wenn der angewandte Kalk pulverförmig ist. Der verhärtete Kalk giebt mit Wasser sogleich eine alkalische Reaction.

Ich fand bei den folgenden Versuchen die Zahl 580,7.

Die Flüssigkeit war noch sauer.

51) In einem zweiten Versuche, wo die Flüssigkeit noch schwach sauer war, erhielt ich die Zahl 606,1.

52) Ich hoffte, wenn ich zugleich Wasser hinzufügte, eine der Wahrheit nähere Zahl zu erhalten.

Kalk 25 }
Wasser 150 } 287,5×0,77 = 221,4
Säure 112,5 }

Glas und Apparat 7808,5

8029,9.

Temperaturzunahme = 2,4°, daraus 612.

Wir haben also die Zahlen 580,7; 606,1; 612; Mittel 592,9.
Allein (§. 48) 439,7+163,03 = 602,73.

53) Angewandte Substanz. Entstandenes Gemenge.

Kalk	51	Ca Ḣ = 67×0,2 =	13,4
Wasser	200	184	184
Apparat und Wasser			7799,7
			7997,1.

Temperaturzunahme 1,45°, daraus 161,4.

54) Ein zweiter Versuch, wo eine innigere Mischung urch Zusetzen von Schrot herbeigeführt wurde, gab 160,5.

Die teigige Beschaffenheit des Gemenges erlaubte nicht, dass le entwickelte Wärmemengen sogleich an das Calorimeter abtreten wurde; daher zeigte sich auch beim Auseinandernehen die Temperatur der Kalkmilch höher, als die des Wassers, e gefundene Zahl war also zu gering. Das Mittel der Verche ist 163,03.

55) Die bei der Verbindung von Cl Ca mit $\dot{H}_6$ ntwickelte Wärme wurde gefunden zu 237,3.

56) In einem andern Versuche, mit einem andern Apparate 235,5.
Das Mittel daraus 236,4.

57) Die Zahl 236,4 ist zu gering, denn das krystallisirte Chlorcalcium absorbirt bei der Auflösung Wärme, und zwar fand ich für das Atom Chlorcalcium in nem Versuche 33,65.

Versuche mit Salpetersäure.

58) Diese Versuche wurden auf dieselbe Weise angestellt. Die Säure hatte die Dichtigkeit 1,325.

Mengungsmethode:

Wasser	500	Cb.C.
Kalilösung	300	—
Salpetersäure	100	—

900. Sp. G. = 1,14. Wärmecapacität 0,777.

	900 × 1,14 × 0,777 =	797,2
Glas		55
		852,2.

Temperaturzunahme = 22,4°, daraus für 1 At. 419,5.

59) Ein zweiter Versuch ergab 399,4.

Mittel 409,45.

60) Mit Natron ergab der Versuch 410,9.

61) Ein zweiter Versuch 409,2.

Mittel 410,05.

62) Die Versuche mit Ammoniak wurden im Calorimeter angestellt. Dabei wurde gefunden 398,5.

Diese Zahl war nicht ganz genau.

63) Zweiter Versuch. Dichte der Säure 1,3216.

Säure	132 Gr.	320 × 0,72 =	232,3
Ammoniak	188 —		
Glas			40,0
Apparat			220,0
Wasser			4100,0.

Temperatur der Luft des Zimmers 17,5. Temperatur des Apparates anfangs = 12°. Nach dem Versuche 16°. Temperaturerhöhung = 4°. Daraus folgt 437,4. Diese Zahl ist zu hoch, da der Apparat unter der Lufttemperatur geblieben war und weil das Innere des Apparates nicht auf dieselbe Temperatur wie die Masse des Calorimeters erkalten kann und deshalb die Wärmemenge in Rechnung gebracht werden muss. Man kann also mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der Apparat im Calorimeter seine Temperatur nicht geändert hat, also die Temperaturzunahme nur auf den übrigen Theil des Calorimeters und des Wassers fällt. Man erhält dann die Zahl 407,8.

64) Bei der Wiederholung wurde gewartet, bis die Temperatur des Cylinders und des Calorimeters gleich war. Ich erhielt 404,5.

Beim dritten Versuche 400,8.

Die Flüssigkeit des Ammoniaks muss nothwendiger Weise die Zahl etwas geringer ausfallen lassen, da die Vereinigung der Substanzen schon früher beginnt, ehe beide Flüssigkeiten gemischt werden; das Mittel aus den Versuchen ist 404,3.

65) Versuche mit Kalk.

Dabei wurden erhalten 469,4

und bei der Wiederholung 450,2.

Diese wurde mit der grössten Sorgfalt angestellt.

66) Bei nochmaliger Wiederholung 435,6.

Mittel 451,2.

67) Eine nochmalige Wiederholung gab 451,7.

68) Die angeführten Versuche geben also folgende Tafel:

	$\dot{H}\dddot{S}$	$\dot{H}_8 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	$\dot{H}_{12} HCl$.
$\dot{K}$ aq.	601	409	361
$\dot{Na}$ aq.	605	410	368
NH_3 aq.	598	404	368
$\dot{Ca}$ aq.	642	451	436.

Diese Zahlen sind ohne alle Correction aufgenommen. Die
r drei ersten Reihen weichen nicht mehr von einander ab, als die
obachtungsfehler mit sich bringen. Bei dem Kalk sind die Zah-
n höher durch die Verbindung, welche die Salze mit dem
'asser eingehen. Man kann daher annehmen, dass alle ver-
chten Basen eine gleiche Wärmemenge mit derselben Säure
zeugen; daraus folgt, dass, wenn die Ziffern in jeder senk-
chten Spalte gleich sind für alle Basen, in jeder wagerech-
n Reihe zwischen den Zahlen, die von *einer* Basis mit ver-
hiedenen Säuren geliefert werden, ein constantes Verhältniss
steht *und diess Verhältniss dasselbe ist für jede Basis*,
rausgesetzt, dass das Salz neutral und wasserfrei sei.

Im Originale folgen in §. 69 — 77 die Beobachtungen über
hermoneutralität und die *Constitution der schwefelsauren
alze*, welche in Band XXII. S. 185 dies. Journ. schon früher
on Hrn. Hess mitgetheilt worden sind, weshalb wir sie hier
bergehen dürfen.

---

78) Es fragt sich, ob die Sauerstoffsäuren als Wasser-
toffsäuren betrachtet werden müssen; nach dieser Theorie wird
lie Schwefelsäure $\dot{H}\dddot{S}$ zu $H_2 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{S}$ und das schwefelsaure Kali

aus $\dot{K}\dddot{S}$ zu $K+\ddddot{S}$. Wir wollen sehen, ob das Studium der Interposition des Wärmestoffes uns zu der Lösung dieses Problems führen könnte.

79) Aus dem Früheren ergiebt sich, dass es eine wesentliche Bedingung ist, die Wärmemenge zu kennen, die von jedem als Bestandtheil zu irgend einer Verbindung hinzutretenden Atom verdrängt wird. Es scheint gleichgültig zu sein, ob die Frage für das schwefelsaure Wasser oder das schwefelsaure Kali entschieden werde; da jenes jedoch mehr thermische Elemente liefert, so verdient es den Vorzug.

Ist diess Sulfat nun $\dot{H}\dddot{S}$ oder $H_2\ddddot{S}$? Nehmen wir an, in beiden Fällen sei die Summe der entwickelten Wärmemenge gleich, so kommt es darauf an, ihre Vertheilung zu kennen. Die Summe wird zusammengesetzt sein 1) aus der Wärme, die durch Oxydation des Wasserstoffes zu Wasser entwickelt wird, 2) aus der, die durch Verbindung der Schwefelsäure mit dem Wasser verdrängt wird, 3) aus der, die durch Oxydation des Schwefels oder Bildung der Schwefelsäure entbunden wird.

80) Dulong hat gefunden, dass 1 Liter Sauerstoff bei 0° C. und 760 Mm. 6213 Wärmeeinheiten liefert *), d. h. die zur Erwärmung von 6213 Gr. Wasser um 1° C. nöthige Wärme. Ich fand in 5 Versuchen 6229,2. Diese Menge auf 1 Gr. Sauerstoff bezogen, das wir als 1 At. nehmen wollen, so hat man 4337 und 4356. Setzen wir 4350.

81) Die wasserfreie Schwefelsäure entwickelt mit dem ersten Atom Wasser 310 Wärme. Ihr Aequivalent ist (O=1) 5,01; also jene Wärmemenge auf 1 Gr. Sauerstoff bezogen = 1550.

Dulong fand, dass 1 Gr. Schwefel bei der Umwandlung in wasserfreie Schwefelsäure 2601 Wärme liefere **). Diese Zahl verdoppelt, giebt die Wärme für 1 Aeq. Schwefel; diess würde jedoch die Summe der Wärme für 3 Aeq. Sauerstoff sein. Ich fand nun in meinen Versuchen für 1 Gr. Schwefel, nahe mit Dulong, 2744,3, 2532, 2437. Dabei hatte sich je-

*) Dies. Journ. XVI. 441.

**) Ebendas. 443.

ch nur eine Spur Schwefelsäure gebildet, sonst nur schwef- ge Säure. Für die Erzeugung eines Aequivalents schweflige üre haben wir also 5202.

83) Um die vom dritten Atom Sauerstoff entwickelte Wärme nnen zu lernen, habe ich mehrere vergebliche Versuche ge- icht. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die schweflige ure war nicht anwendbar; die Anwendung des braunen Blei- peroxyds erforderte die Benutzung einiger noch unbekannten hlen, und die Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff d schwefliger Säure in Sauerstoff missglückte.

84) Nehmen wir vorläufig an, die drei Atome entwickeln e gleiche Menge, so haben wir für die Summe der entwik- lten Wärme:

Aus der Verbindung von

$$\begin{array}{lll} S \text{ mit } 2O & = & 5202 \\ SO_2 - O & = & 2601 \\ H_2 - O & = & 4350 \\ \dot{H} - \dddot{S} & = & 1550 \\ \hline & & 13703. \end{array}$$

Wenn die Schwefelsäure durch $H_2 + \ddddot{S}$ dargestellt wird, les der vier Atome O eine gleiche Wärme entwickelt und Summe gleich bleibt, so haben wir von:

$$\begin{array}{lll} S \text{ mit } 2O & = & 5202 \\ SO_2 - O & = & 2601 \\ SO_3 - O & = & 2601 \\ SO_4 - H_2 & = & 3298 \\ \hline & & 13702. \end{array}$$

Diese Formel führt zu der Ungereimtheit, dass der Wasserstoff zu $\ddddot{S}$ eine grössere Verwandtschaft hätte, als die Elemente dieser hypothetischen Verbindung zu einander, und dass r Sauerstoff mit der wasserfreien Schwefelsäure $\dddot{S}$ verbunden ebe und nicht zum Wasserstoff H überginge, obwohl er mit sem letztern 4350 und mit $\dddot{S}$ nur 2601 Wärme entwickelt.

Die Unmöglichkeit dieser Hypothese sieht man noch leich- r, wenn man bedenkt, wie leicht der Wasserstoff, der schon rbunden ist, d. h. der seinen Wärmestoff schon zum Theil rloren hat, der Schwefelsäure Sauerstoff entzieht. Treibt man hwefelwasserstoff durch eine mit $\dot{H}\dddot{S}$ befeuchtete Röhre, so lagert

sich unter Entwickelung von schwefliger Säure sogleich Schwefel ab. Nach Vogel *) hört diese Wirkung erst auf, wenn die Schwefelsäure 3 At. Wasser enthält. Selbst der schwefligen Säure soll der Schwefelwasserstoff Sauerstoff entziehen.

Noch schwieriger wird die Ansicht, wenn man annimmt, K sei mit $\overset{....}{S}$ verbunden. Da Kalium weit mehr Wärme als Wasserstoff mit dem Sauerstoffe entwickelt, so müsste man annehmen, dass $\overset{....}{S}$ sich neben demselben befände, während doch schon $\dot{K}\dddot{S}$ Sauerstoff an das Kalium abgiebt.

Den Vertheidigern der Wasserstoffsäuren-Hypothese bleibt also nur übrig, zu sagen, dass die Summe der entwickelten Wärme nicht constant sei, oder die Elemente behalten in diesen Verbindungen einen Theil ihres Wärmestoffes, der unserer Annahme nach entwickelt werden muss. Allein, da diess nur von Verbindungen gesagt werden kann, die eine wenig stabile Constitution besitzen und unter Entwickelung von Wärme leicht zu der andern Ordnung übergehen, so glaube ich, dass der parteiischste Vertheidiger der Theorie von den Wasserstoffsäuren Anstand nehmen werde, diese Theorie auf das schwefelsaure Kali anzuwenden. Man sieht, dass jede Betrachtung, die zur Formel K$\overset{....}{S}$ (*Oxysulphion of potassium*, Daniell; *Sulphatoxide*, Graham) führt, ein ungereimtes Resultat giebt, also entweder im Princip oder in der Anwendung auf falschen Schlüssen beruht.

85) Hr. Daniell hat vor einiger Zeit mittelst einer constanten Säule die Wirkung eines volta'schen Stromes auf Salzlösungen untersucht **). Er schaltete in die Kette zwei Zersetzungs-Apparate ein, von denen der eine ein blosses Voltameter voll Schwefelsäure war, der andere ein Voltameter mit 2 Zellen, die durch eine gekrümmte Röhre verbunden und mit einer Salzlösung gefüllt waren. Beide Voltameter lieferten gleich viel Gas; die Menge des zersetzten Wassers war in beiden gleich. Als er aber aus einer der Zellen die Salzlösung

*) Gmelin's Chemie, I. 318.

**) *T. Daniell, on the electrolysis of secondary compounds, Phil. Transact. 1839. p. 99. 1840. p. 209.*

herausnahm, fand er, dass eine Zersetzung des Salzes und Fortführung seiner Bestandtheile stattgefunden hatte. Die zur Zinkode hingeführte Menge Säure war fast äquivalent der entwickelten Sauerstoffmenge, und die zur Platinode geführte Menge Basis entsprach dem entwickelten Wasserstoffe. Das einfache Voltameter wurde nun durch eine Glasröhre mit schmelzendem Chlorblei ersetzt; Blei setzte sich an der Platinode ab, während sich an der durch Graphit geschützten Zinkode Chlor entwickelte. Die Menge des Bleies war äquivalent dem aus der Salzlösung entwickelten Wasserstoffe.

Der Verf. schliesst daraus, dass, da dieselbe Kraft unter gleichen Umständen nicht eine einfache Wirkung auf den einen und eine doppelte auf den andern Punct ausüben könne, die Entwickelung des Gases im Zellenvoltameter nur eine secundäre Wirkung sei, die sich nur so erklären lasse: Das schwefelsaure Kali ist $K + \dddot{S}$; der Strom führt K zur Platinode, wo es Wasser zersetzt und Wasserstoff entbindet, und $\ddddot{S}$ zur Zinkode, wo sich unter Sauerstoffentwickelung $\dot{H}\dddot{S}$ bildet.

86) Offenbar ist dieser Schluss nur zulässig, wenn das Voltameter ein absolutes Maass für die Wirkung des volta'schen Stromes liefert. Diese Voraussetzung beruht auf der Hypothese, *dass die Kraft, welche die Elemente irgend eines zusammengesetzten Körpers verbunden hält, durchaus gleich sei der Kraft, welche die Elemente eines einfachen Elektrolyten vereinigt hält.* Diess ist eine *Petitio principii.*

Diese Hypothese hat alle Analogien der Chemie gegen sich. Wir wissen fast noch nichts über die Verwandtschaft, aber sicherlich übt sie nicht ihre Wirkung im gleichen Grade auf alle Substanzen aus. Jene Versuche müssen daher eine andere Auslegung erleiden. — Der nämliche Strom liefert in einem der Apparate 1 At. Blei und 1 At. Chlor und in dem andern 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, nebst 1 At. Kali und 1 At. Schwefelsäure. Es sind also 2 At. an einer und 4 At. an der andern Seite. Diese sollen eine Gleichheit bilden! — Diess zu rechtfertigen, sagt man, das At. Sauerstoff und Wasserstoff seien secundär. — Gesetzt, das Chlorblei wäre vollkommen löslich in Aether, welchen der Strom nicht zer-

setzt. Es setzt sich Blei ab und das Chlor wird absorbirt; statt des Chlors wird sich ein gleiches Volumen Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Hier würde man mit Recht sagen, Chlorwasserstoffsäure wäre ein secundäres Product, indessen war die Hälfte des Chlors dabei in der Flüssigkeit geblieben, die Summe der entwickelten Elemente blieb sich gleich und es fand nur eine Substitution statt. Wenn die Kraft, welche nur 2 At. zersetzen kann, ihre ganze Kraft ausübt, so wird sie auf keine Weise 4 At. zersetzen. Eine secundäre Wirkung kann nur Transformation, aber keine Verdoppelung begründen.

87) Daniell giebt ferner an, dass ein Thermometer in dem Zellenvoltameter, worin die Zersetzung des Salzes geschah, 54,4° C. anzeigte, eins im einfachen Voltameter nur 19,4° C. Aus meinen thermochemischen Untersuchungen ergiebt sich, dass die Ausscheidung der Schwefelsäure an der einen Seite und des Kali's an der andern nicht geschehen konnte, ohne dass nicht eine bestimmte Wärmemenge gebunden und dem Beobachter dadurch unmerklich würde; daraus folgt, dass die scheinbare Wärmeentwickelung noch unter der wahren blieb. Die Wirkung war also in beiden Apparaten nicht gleich.

88) Ein Theil des Stromes ging also durch den einen Apparat, ohne darin merkliche Wirkung zu erzeugen, was auch durch Faraday's Versuche bestätigt wird, welcher fand, dass die Zersetzung erst bei einem gewissen Grade der Intensität beginne.

89) Ich hatte früher gefunden (§. 12), dass, wenn Schwefelsäure von der durch die Formel angezeigten Zusammensetzung verbunden wurde mit einer eben so angezeigten Zahl von Atomen (Wasser), das Verhältniss der entwickelten Wärmemengen so ausgedrückt werden könnte:

$$\dddot{S} + \dot{H}\ 8$$

$$\dddot{S}\dot{H} + \dot{H}\ 2$$

$$\dddot{S}\dot{H}_2 + \dot{H}\ 1$$

$$\dddot{S}\dot{H}_3 + \dot{H}_3\ 1$$

$$\dddot{S}\dot{H}_6 + \dot{H}\ 1.$$

Das dritte hinzugefügte Wasseratom entwickelt also eine Wärmeeinheit. Wie verhält sich diese Einheit (38,9), wenn

an fortführt, die Säure zu verdünnen? Wir sehen, dass es rade 3 At. Wasser bedarf, um diese Wärmemenge zu entickeln, wenn wir uns der Säure $\ddot{S}\dot{H}_3$ bedienen. Es fragt ch nun, wie viel das vierte, fünfte und sechste Wasseratom twickele. Man könnte glauben, das vierte entwickele halb viel als das dritte u. s. f. Allein die feste Grenze von At. Wasser für die Wärmeeinheit oder 38,9 beweist, dass m nicht so sein könne. Da die Wärmemenge sehr schwach ird, so steigen die Versuchsunsicherheiten in dem Maasse als e Zahl abnimmt. Ich erhielt:

	Im Calorimeter.	Durch Mischung.
	21,8	21,44
	21,2	20,48
	20,08	21,20
Mittel	21,02	21,04.

Wie soll man diese Zahl deuten? Wäre sie ½, dann äre die Einheit 42 offenbar zu hoch; auf welcher Seite jech lagen die Fehler?

Es wurden deshalb neue Versuche in grösserem Maassstabe gestellt und dabei ergab sich im Mittel aus 6 Versuchen die ahl 38,85 für das Wärmeäquivalent. Mehrere Versuche liesn mich vermuthen, dass die Theilung dieses Aequivalents cht über die Hälfte hinausgetrieben werden konnte, was darf zurückkommt, zu sagen, 38,85 sei das einfache oder das ppelte Aequivalent, ohne dass es mir möglich ist, mich für e eine oder die andere Alternative zu entscheiden. Diess kommt ch bei der Bestimmung der Aequivalente der wägbaren Stoffe or. Wenn es aber ein untheilbares Aequivalent giebt, so kann s nicht von einer zur andern Substanz variiren, sondern muss ir alle dasselbe sein. Ich wandte mich daher zur Salpetersäure.

(Fortsetzung folgt.)

XX.

Ueber die Beryllerde.

Hr. H. Rose berichtete in der Sitzung der Berliner Academie vom 23. Mai über eine Arbeit des Hrn. Afdejew aus Katharinenburg, Hauptmanns im russ. Berg- und Ingenieurcorps, *die Zusammensetzung der Beryllerde* betreffend.

Hr. Afdejew beschäftigte sich im vergangenen Winter in meinem Laboratorium mit der Bereitung mehrerer Beryllerdesalze. Er stellte auf die Weise, wie es Berzelius beschreibt, eine krystallisirte schwefelsaure Beryllerde dar; es gelang ihm bei Anwendung von nicht unbedeutenden Mengen von Beryllerde, sehr grosse Krystalle derselben zu erhalten. Bei der Untersuchung derselben fand er sie von einer gleichen Zusammensetzung, wie sie von Berzelius angegeben worden ist, der indessen die krystallisirte schwefelsaure Beryllerde für ein saures Salz hielt. Da es indessen durch Weingeist nicht zersetzt wird, der von demselben nur anhängende freie Schwefelsäure fortnimmt und überhaupt ähnliche Eigenschaften besitzt wie die neutralen schwefelsauren Verbindungen der Thonerde, der Yttererde, der Thorerde und anderer schwacher Basen, so könnte es auch für eine neutrale Verbindung gehalten werden.

Um darüber Gewissheit zu erlangen, untersuchte Hr. Afdejew das Chlorberyllium, das auf die bekannte Weise durch Behandlung eines Gemenges von Beryllerde und Kohle mit Chlorgas erhalten wird, das aber zu der Zeit, als Berzelius sich mit der Untersuchung der Beryllerde beschäftigte, noch nicht entdeckt worden war. Das Chlorberyllium giebt bei der Auflösung in Wasser nur Chlorwasserstoffsäure und Beryllerde, ohne freies Chlor. Es entspricht daher hinsichtlich seiner Zusammensetzung der Beryllerde. Es könnte freilich noch Sauerstoff auf eine ähnliche Weise enthalten, wie derselbe in dem chromsauren Chromchlorid und ähnlichen Verbindungen enthalten ist; es war dies indessen nicht nur sehr unwahrscheinlich, sondern wurde auch durch die quantitative Bestimmung der aus dem Chlorberyllium erhaltenen Beryllerde widerlegt.

Der Chlorgehalt im Chlorberyllium betrug nach drei Analysen zwischen 86,7 bis 88,2 p.C. Er konnte wegen der Beschaffenheit des Chlorberylliums mit grösserer Genauigkeit nicht

stimmt werden. Es ergab sich indessen aus diesen Unter-
chungen, dass das Atomgewicht der Beryllerde bedeutend
chter sein musste, als man es bisher angenommen hatte, und
ss, wenn man die erhaltenen Resultate mit denen der Ana-
sen des krystallisirten schwefelsauren Salzes verglich, das-
be das neutrale schwefelsaure Salz sein musste. Da letzte-
s durch Umkrystallisation bedeutender Mengen von der grös-
i Reinheit dargestellt werden konnte, so war die Untersuchung
selben geeigneter, um die Zusammensetzung der Beryllerde
nau zu bestimmen, als die des Chlorberylliums.

Aus 4 Versuchen ergab sich, dass sich 1 At. Schwefel-
ure oder 501,165 verbindet mit 158,097, 157,063, 159,018
d 158,158, also im Mittel mit 158,084 Beryllerde. Hier-
ch besteht die Beryllerde im Hundert aus:

Beryllium	36,742
Sauerstoff	63,258.

Bisher hatte man in derselben 68,85 Beryllium und 31,15
uerstoff angenommen.

Es ist schwer zu bestimmen, wie viele Atome Sauerstoff
e Beryllerde enthält. Offenbar gehört dieselbe zu den Oxy-
n, die entweder nach den Formeln $\dot{R}$ oder $\dddot{R}$ zusammen-
setzt sind.

Für die erste Ansicht spricht die weiter unten anzufüh-
nde Zusammensetzung des Chrysoberylls, in welchem die
onerde die Stelle der Säure, die Beryllerde die der Base
rtritt. Da aber die Thonerde eine nur sehr schwache Säure
, so ist es nach unseren jetzigen Ansichten nicht sehr wahr-
heinlich, dass eine andere, ebenfalls sehr schwache Säure die
elle der Base vertritt. Es spricht ferner für die erste An-
cht das Vorkommen der Beryllerde in den Gadoliniten.

Für die zweite Ansicht hingegen, dass die Beryllerde zu
n Oxyden $\dddot{R}$ gehört, sprechen folgende Thatsachen: 1) Aus
n schwefelsauren Salzen lässt sich bei erhöhter Temperatur
e Schwefelsäure gänzlich verflüchtigen, eine Eigenschaft, die
sonders nur den schwachen Basen eigenthümlich ist; zur Ver-
chtigung der Schwefelsäure von anderen Basen, in denen
n nur 1 At. Sauerstoff annimmt, gehört eine noch höhere
mperatur; 2) die Beryllerde bildet mit der Schwefelsäure eine

bedeutende Anzahl von basischen Salzen, von denen einige in Wasser löslich sind, eine besonders für Thonerde und Eisenoxyd charakteristische Eigenschaft; 3) die Beryllerde kann nach der Beobachtung des Grafen v. Schaffgotsch bei erhöhter Temperatur Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron austreiben; 4) die Beryllerde wird aus ihren Auflösungen durch's Kochen mit kohlensaurer Baryterde gefällt; 5) die Beryllerde ist nach dem Glühen in Säuren schwer auflöslich, eine Eigenschaft, welche nur schwache Basen besitzen; 6) das der Beryllerde entsprechend zusammengesetzte Chlorid ist im wasserfreien Zustande leicht flüchtig, was im Allgemeinen nur bei den Chlorverbindungen der Fall ist, die schwachen Basen entsprechen.

Fast alle diese Eigenschaften finden wir indessen bei der Thorerde und Yttererde. Obgleich daher mehr Thatsachen dafür zu sprechen scheinen, in der Beryllerde mehr als 1 At. Sauerstoff anzunehmen, so könnte uns doch diese Analogie bestimmen, sie für eine Base mit nur einem At. Sauerstoff zu halten, da Berzelius in der Yttererde und in der Thorerde nur 1 At. Sauerstoff annimmt.

Um darüber mehr Gewissheit zu erhalten, untersuchte Hr. Afdejew einige Doppelsalze. Er stellte ein Doppelsalz aus schwefelsaurer Beryllerde mit schwefelsaurem Kali dar. Dasselbe ist schwerlöslich, wie die analogen Doppelsalze der Yttererde und der Thorerde. In welchem Verhältnisse Hr. Afdejew aber schwefelsaure Beryllerde mit schwefelsaurem Kali zu verbinden suchte, so gelang diess nur in dem, in welchem Kali und Beryllerde eine gleiche Menge von Sauerstoff enthielten. Das Doppelsalz ist also ganz anders zusammengesetzt wie der Alaun, und die Beryllerde scheint daher eine andere Classe von Doppelsalzen zu bilden wie die Thonerde.

Aehnlich diesem Doppelsalze ist das Beryllium-Kalium-Fluorür zusammengesetzt, das zuerst von Berzelius dargestellt worden ist. Das Beryllium und das Kalium enthalten in demselben gleiche Mengen von Fluor.

Hiernach wird es wahrscheinlicher, in der Beryllerde 1 At. von Sauerstoff anzunehmen. Das Atomgewicht derselben bei dieser Annahme ist, wie wir gesehen haben, 158,084 und das des Berylliums 58,084. Unter den bekannten einfachen Kör-

rn hat hiernach das Beryllium nach dem Wasserstoffe das
chteste Atomgewicht, und sein Oxyd enthält unter den Me-
loxyden die grösste Menge Sauerstoff.

Die neutrale schwefelsaure Beryllerde, welche Berzelius
r ein saures Salz hielt, fand derselbe fast eben so zusam-
mgesetzt wie Hr. Afdejew. Die Krystalle können von be-
utender Grösse dargestellt werden. Sie erscheinen als Qua-
atoctaëder. Es enthält 4 At. Wasser.

Berzelius hat mehrere basische Verbindungen der Schwe-
lsäure mit der Beryllerde dargestellt, von denen einige in
'asser auflöslich sind und von welchen er das eine für das
utrale Salz gehalten und aus ihm die Zusammensetzung der
ryllerde berechnet hat.

Die Formeln für die in der Natur vorkommenden Verbin-
ngen der Beryllerde werden, wenn das neue Atomgewicht
rselben zum Grunde gelegt wird, höchst einfach. Für die
r wichtigsten Beryllerde haltenden Mineralien können, man
ag die Beryllerde als $\dot{G}$ oder als $\dddot{G}$ betrachten, folgende che-
sche Formeln aufgestellt werden.

Phenakit	$\dot{G}_3\dddot{Si}$	$\dddot{G}\dddot{Si}$
Smaragd	$\dot{G}_3\dddot{Si}+\ddot{Al}\dddot{Si}$	$\dddot{G}\dddot{Si}+\ddot{Al}\dddot{Si}$
Euklas	$2\dot{G}_3\dddot{Si}+\ddot{Al}_2\dddot{Si}$	$2\dddot{G}\dddot{Si}+\ddot{Al}_2\dddot{Si}$
Chrysoberyll	$\dot{G}\ddot{Al}$	$\dddot{G}\ddot{Al}_3$.

Einige dieser Verbindungen hatten nach dem alten Atom-
wicht der Beryllerde minder einfache und minder wahrschein-
he Formeln. Die des Smaragds war:

$$\dddot{G}\dddot{Si}_4+2\ddot{Al}\dddot{Si}_2, \text{ oder } \dddot{G}\dddot{Si}_3+2\ddot{Al}\dddot{Si}_8,$$

n denen die erstere ein ungewöhnliches Silicat enthielt und
e letztere nicht gut mit der gefundenen Zusammensetzung
ereinstimmte.

XXI.

Ueber die Umwandlung des Baldrianöles in Borneocampher und in Laurineencampher.

Von

GERHARDT.

(Compt. rend. Mai 1848. p. 838.)

Die deutschen Chemiker, durch die eine Analyse des Baldrianöles angestellt worden ist, stimmen in Betreff der Zusammensetzung desselben nicht überein. Hr. Ettling betrachtet es als einen mit Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff, nach Kraus dagegen wäre es ein Oxyd desselben und hätte die Formel:

$$C_{30}\,H_{48}\,O.$$

In unserer Arbeit über die ätherischen Oele haben Cahours und ich schon die Ungenauigkeit dieser Angaben hervorgehoben und behauptet, dass das Baldrianöl, so wie man es aus der Pflanze gewinnt, ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Stoffen sei. Wir haben dort gleichfalls angegeben, durch welches Verfahren man die Trennung der beiden Stoffe bewirken kann.

Eine grosse Anzahl von Analysen hat mir seitdem für den einen von beiden folgende Formel gegeben:

$$C_{12}\,H_{20}\,O_2.$$

Dieser ist der sauerstoffhaltige und am wenigsten flüchtige Gemengtheil des Oeles, hat im reinen Zustande nicht den unangenehmen Baldriangeruch, wird aber nur durch längere Berührung mit der Luft und dadurch vermittelte Umwandlung in Baldriansäure fest. Einige Grade über Null wird er auch fest und giebt dann farblose und durchscheinende Prismen, die man in zweckmässig verstöpselten Flaschen unverändert aufbewahren kann. Unter diesen Umständen bleibt das Valerol, wie ich diesen Körper nenne, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, fest, vorausgesetzt, dass die Luft ihn noch nicht verändert hat. Ich besitze eine Probe desselben, welche diesen Winter in Krystallen angeschossen war und welche die gewöhnliche Wärme unseres Klima's noch nicht geschmolzen hat; dennoch sind die

ismen undurchsichtig geworden, was eine Aenderung der olecülärstructur in ihnen anzudeuten scheint.

Oelig oder krystallisirt, hat das Valerol mir stets dieselbe isammensetzung gezeigt.

Seine Umwandlung in Baldriansäure geschieht schneller als irch die Luft, wenn man es mit geschmolzenem Kali behandelt, inn jeder Tropfen des Oeles wird, sobald er diess Alkali berührt, iter Wasserstoffentwickelung gebunden; eine Mineralsäure, die in dann auf das Product giesst, ruft eine Kohlensäureentwicke-ng hervor und macht Baldriansäure frei. Die folgende Glei-iung giebt Rechenschaft von dieser Einwirkung des Kalihydrats:

$$C_{12}H_{20}O_2 + H_{12}O_6 = C_2O_4 + C_{10}H_{20}O_4 + H_{12}.$$

Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass die Baldriansäure ein Product der Vegetation ist, sondern dass sie von einer se-indären Einwirkung der Luft auf das von der Pflanze aus-eschiedene ätherische Oel herrührt. Man weiss übrigens, dass ır Baldrian um so übler riecht, je älter er ist; frisch gerei-gt von der Säure durch Rectification und Waschungen mit ohlensaurem Natron hat er den Geruch des Heues, aber all-ählig nimmt er einen übeln Geruch an und dann findet sich, iss er Baldriansäure enthält.

Das Valerol, wie fast alle sauerstoffhaltigen ätherischen ele, ist in dem aus der Baldrianwurzel gezogenen Oele be-leitet von einem Kohlenwasserstoffe mit der Zusammensetzung es Terpentinöles; auch zeigen die Elemente desselben eine gleiche ondensation, denn die Formel

$$C_{20}H_{32}$$

itspricht 4 Vol. Dampf; endlich siedet es auch bei derselben emperatur wie Terpentinöl und theilt mit ihm die Eigenthüm-chkeit, dass es mit Chlorwasserstoffgas eine krystallisirte Ver-ndung liefert.

Dieser Kohlenwasserstoff ist weniger veränderlich als das 'alerol; hält man ihn 14 Tage lang über Quecksilber in trock-em Sauerstoffgase, so wird er nicht harzig und scheint sich urchaus nicht zu verändern. Aber eben so verhält es sich cht, wenn dieser Kohlenwasserstoff mit Feuchtigkeit zusam-enkommt, und besonders, wenn man ihn verschiedene Male it Kalilauge destillirt; alsdann nimmt er die Elemente von 2 At. 'asser auf und verwandelt sich in einen krystallisirten Cam-

pher, der alle Eigenschaften des festen Borneocamphers (aus *Dryobalanops camphora*) zeigt, er enthält nämlich:

$$C_{20}\,H_{36}\,O_2,$$

was die Zusammensetzung ist, welche Hr. Pelouze dem letztern zuschreibt. Die physikalischen Eigenschaften meines Productes finden sich ganz gleich mit der Beschreibung, die Hr. Pelouze von dem durch ihn untersuchten Campher giebt.

Ich gebe aus diesem Grunde dem Kohlenwasserstoffe des Baldrianöles den Namen *Borneen* und dem Campher selbst den Namen *Borneol*. Ich bin selbst stark geneigt, zu glauben, dass das Borneen mit dem flüssigen Campher identisch ist, denn dieser hat alle Eigenschaften desselben und auch den Terpentingeruch, nur gab er mir nicht das Oxydationsproduct

$$C_{20}\,H_{32}\,O_4,$$

welches nach Hrn. Pelouze sich beim Aufbewahren des flüssigen Borneocamphers in schlecht verstöpselten Flaschen bildet, das aber, wie ich glaube, nur ein etwas feuchtes Borneol gewesen ist.

Eine Probe der Identität meines Productes und des Camphers von Pelouze ist die, dass ich dasselbe auch mit Hülfe der Salpetersäure in Laurineencampher (*Laurus camphora*)

$$C_{20}\,H_{32}\,O_2$$

verwandelt habe.

Die Reaction ist von denselben Erscheinungen begleitet. Das Borneen, mit rauchender Salpetersäure erhitzt, dann mit kohlensaurem Natron gesättigt und der Destillation unterworfen, giebt unmittelbar Laurineencampher.

Das feuchte und alte Baldrianöl enthält immer eine gewisse Quantität Borneol, und dieses entdeckt man, wenn man das Oel über Kali rectificirt. Das Borneen, welches dann in die Destillation eingeht, ist immer mit Campher verunreinigt, und man muss es immer, ehe man es der Analyse unterwirft, mehrmals rectificiren. Das Borneen, das diesen Campher enthält, lässt stets, wenn man es auf einer Glasplatte verdampft, einen krystallinischen Rückstand, den man beim ersten Anblicke einer Oxydation durch die Luft zuzuschreiben geneigt ist.

Es geht also aus meinen Versuchen hervor, dass das aus der Valerianawurzel (*Valeriana officinalis* und *V. Phu*) gewonnene Baldrianöl enthält:

1) Valerol, sauerstoffhaltiger Stoff,

2) Borneen, Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich identisch mit dem flüssigen Borneocampher,

3) Baldriansäure, durch Oxydation des Valerols auf Kosten der Luft,

4) eine harzige Materie, unter denselben Umständen gebildet,

5) Borneol, identisch mit dem festen Borneocampher und aus der Einwirkung der Feuchtigkeit auf Borneen.

XXII.

Porcellangeräthe.

Wir glauben den Chemikern einen Dienst zu leisten, indem wir sie auf die noch nicht allgemein bekannten chemischen (und pharmaceutischen) Geräthschaften der Meissner Porcellanmanufactur aufmerksam machen. Bei der allgemein bekannten Vortrefflichkeit der Masse des Meissner Porcellans besitzen die von der Fabrik gelieferten chemischen Geräthschaften überaus zweckmässige Formen, insbesondere sind die zum Glühen bestimmten Schalen, Tiegel u. s. w. so dünn gearbeitet, dass sie in dieser Hinsicht die Erzeugnisse jeder andern uns bekannten Fabrik, die von Sevres nicht ausgenommen, übertreffen.

Der mit Abbildungen begleitete Preiscourant der Manufactur, welcher in den Niederlagen zu erhalten ist, führt folgende Gegenstände auf:

Reibschalen in 9 Grössen, von 2 Thlr. 14 Ngr. (Sgr.) bis 7 Ngr. (von No. 5—9 mit Ausgüssen, sehr zweckmässige Form, u. a. zum Mischen der Substanzen mit Kupferoxyd bei der organischen Analyse sehr gut geeignet).

Solutionsmörser, Pistille etc.

Abdampfschalen in 10 Grössen, von 1 Thlr. 7 Ngr., 12¾ Zoll bis 2½ Ngr., 3½ Z. Durchmesser. (Ausgezeichnete Form mit flachem Boden, etwas ausgeschweiftem Rande und Ausguss, sehr dünn gearbeitet.)

Giesser in 5 Grössen. (Tiefe Schalen mit Ausgüssen und Henkeln, sehr gut zum Kochen über der Lampe geeignet.)

Schöpfer in 2 Grössen.

Schmelztiegel mit Deckel in 9 Grössen, von 2¾ Z. Höhe und

$3\frac{1}{2}$ Z. Durchmesser (8 Ngr.) bis $\frac{3}{4}$ Z. Durchmesser und 1 Z. Höhe (2 Ngr.). (Innen und aussen glasirt, überaus dünn gearbeitet.)

Korbtrichter in 3 Grössen.

Löchertrichter in 3 Grössen.

Reiftrichter in 2 Grössen.

Präparatentrichter, ganz kleine.

Spatel in 2 Grössen.

Retorten, leider nur eine Grösse: Durchmesser der Kugel $3\frac{3}{4}$ Zoll.

Kolben, Durchmesser der Kugel $2\frac{3}{4}$ Zoll.

Säureschalen zum Trocknen über Schwefelsäure, $5\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser (21 Ngr.).

Platten zu Spirituslampen. (Nur eine Grösse: 9 Z. Länge, 8 Z. Breite.)

Löthrohrtiegel mit Deckel, 1 Z. hoch, $1\frac{1}{2}$ Z. Durchmesser ($2\frac{1}{2}$ Ngr.).

Glühschälchen in 2 Grössen (mit flachem Boden, $1\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll hoch u. $2\frac{1}{8}$ bis $1\frac{1}{4}$ Z. Durchmesser) ($1\frac{1}{2}$—1 Ngr.).

Verbrennungsschälchen, halbkugelförmig, $2\frac{1}{8}$ Z. Durchmesser (2 Ngr.).

Glühschiffchen in 2 Grössen (zum Einsetzen in Porcellanröhren; sehr zart gearbeitet).

Röhren in 4 Grössen, 1 Elle lang, $1\frac{5}{8}$—$\frac{1}{2}$ Z. weit (20 bis 9 Ngr.).

Mensuren in 5 Grössen, 1—$\frac{1}{16}$ Kanne.

Flaschenstürzen in 5 Grössen.

XXIII.

Literarische Nachweisungen.

Repertorium der Pharm.* Von Buchner. *Bd. XXVII. Heft 2.

Ueber eine krystallisirte Verbindung in der Wurzel von Athamanta Oreoselinum L. Von Winckler. (Entwickelt, mit Schwefelsäure behandelt, Baldriansäure.)

Arch. d. Pharm.* Von Brandes u. Wackenroder. *Juli 1842.

Ueber die verschiedenen Methoden der Bereitung des Jodkaliums etc. Preisschrift von Capaun.

Ueber schweflige und salpetrige Säure als Reagentien. Von Wakkenroder.

XXIV.

Apparat zur organischen Analyse.

Von

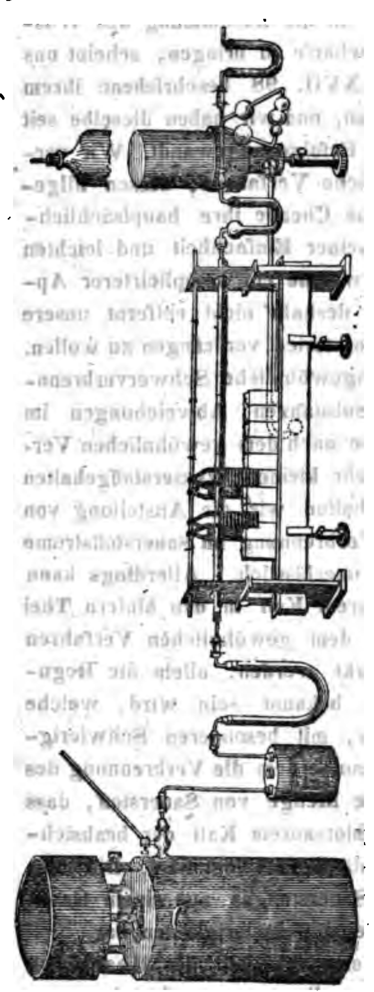
O. L. ERDMANN und R. F. MARCHAND.

Unter den verschiedenen Modificationen des Liebig'schen Apparates zur organischen Analyse, durch welche man gesucht hat, die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffes in allen Fällen zu sichern und zugleich in die Bestimmung des Wasserstoffes die möglichst grösste Schärfe zu bringen, scheint uns die von Hess in dies. Journ. XVII. 98 beschriebene ihrem Zwecke am besten zu entsprechen, und wir haben dieselbe seit mehreren Jahren mit dem besten Erfolge angewandt. Wir verkennen nicht, dass das gewöhnliche Verfahren, dessen allgemeiner Einführung die organische Chemie ihre hauptsächlichsten Fortschritte verdankt, in seiner Einfachheit und leichten Ausführbarkeit Vorzüge besitzt, welche ein complicirterer Apparat nicht darbietet, und es ist deshalb nicht entfernt unsere Meinung, dasselbe aus den Laboratorien verdrängen zu wollen. In den Fällen aber, wo eine ungewöhnliche Schwerverbrennlichkeit der zu analysirenden Substanzen Abweichungen im Kohlenstoffgehalte bei der Analyse nach dem gewöhnlichen Verfahren herbeiführt, so wie bei sehr kleinen Wasserstoffgehalten der zu verbrennenden Körper, halten wir die Anstellung von controlirenden Versuchen durch Verbrennung im Sauerstoffstrome für höchst zweckmässig, ja für unerlässlich. Allerdings kann durch Einbringung von chlorsaurem Kali in den hintern Theil der Verbrennungsröhre auch bei dem gewöhnlichen Verfahren eine Sauerstoffentwickelung bewirkt werden, allein die Regulirung derselben ist, wie Allen bekannt sein wird, welche sich dieses Verfahrens bedienten, mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, und es fordert ausserdem die Verbrennung des reducirten Kupfers eine so grosse Menge von Sauerstoff, dass durch eine kleine Menge von chlorsaurem Kali der beabsichtigte Zweck durchaus nicht vollständig erreicht wird. Die Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas aus einem Gasometer dagegen bietet durchaus keine Schwierigkeiten dar.

Endlich ist als ein besonderer Vortheil des Hess'schen Apparates hervorzuheben, dass derselbe, wenn er einmal zusam-

mengestellt ist, die Ausführung einer Analyse in weit kürzerer Zeit gestattet, als das gewöhnliche Verfahren. Das Auspumpen und Trocknen der Verbrennungsröhre fällt, nachdem einmal das Kupferoxyd geglüht worden ist, weg, und hat man mehrere Analysen nach einander auszuführen, so sind durchschnittlich auf jede derselben höchstens 2 Stunden Zeit zu rechnen.

Diese Vortheile, so wie die Bequemlichkeit, die Analyse in jedem Zimmer ausführen zu können, haben uns so überwiegend geschienen, dass wir gern der von mehreren Seiten an uns ergangenen Aufforderung Folge leisten, eine detaillirte Beschreibung unseres Verfahrens der Prüfung der Chemiker vorzulegen. Die Construction des Apparates im Allgemeinen setzen wir als bekannt voraus und beziehen uns in dieser Hinsicht auf die a. a. O. gegebene Beschreibung, der wir blos die Angabe derjenigen Abänderungen hinzufügen, welche wir für nützlich oder nothwendig halten.



Die beistehende Figur giebt eine ungefähre Ansicht des Apparates, in welcher jedoch nur das eine der beiden Gasometer dargestellt ist. Den von Hess beschriebenen Tisch haben wir nicht benutzt.

Das Gasometer von der gewöhnlichen Einrichtung ist mit reinem, aus chlorsaurem Kali entwickelten Sauerstoffgase gefüllt. Das Gas tritt aus dem Gasometer entweder, wie es in der Abbildung dargestellt ist, in eine zweihalsige, mit Schwe-

lsäure angefüllte Flasche, oder in einen mit Schwefelsäure an-
efüllten, etwas grossen Liebig'schen Kugelapparat, wodurch
asselbe von dem grössten Theile des Wasserdampfes be-
eit wird. Zugleich dient dieser Apparat, um die Schnel-
gkeit der Strömung des Gases genau beurtheilen zu können.
m die Bewegung des Hahnes am Gasometer gehörig reguli-
en zu können, ist derselbe entweder mit einem langen Hebel
erbunden, wie in der Figur, oder man bringt an dem Hahne
ne Mikrometerschraube an, durch welche die feinsten Bewe-
ungen mit der grössten Sicherheit hervorgebracht werden.

Zu diesem Zwecke haben wir eine Einrichtung sehr zweck-
mässig gefunden, die in Folgendem beschrieben werden soll
nd deren man sich in allen Fällen mit Vortheil bedienen kann,
m das Ausströmen eines Gases aus dem Gasometer genau zu
egulirem.

Fig. 1 ist die Ansicht der ganzen Vorrichtung von oben,

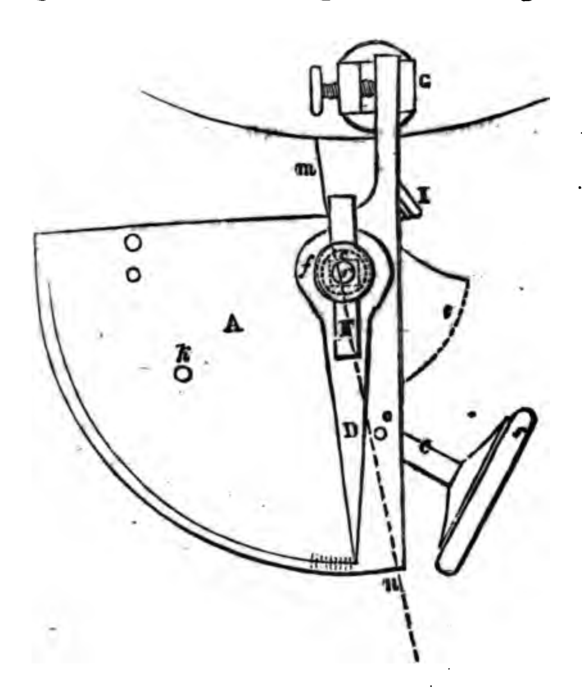


Fig. 2 von unten gesehen.

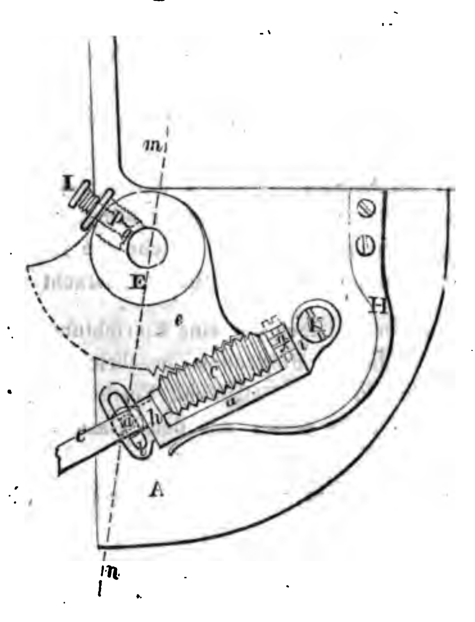


Fig. 3 ein Durchschnitt nach m n.

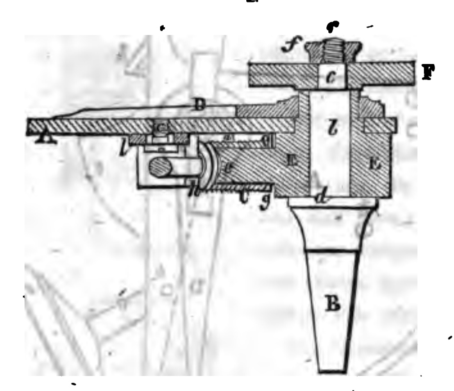
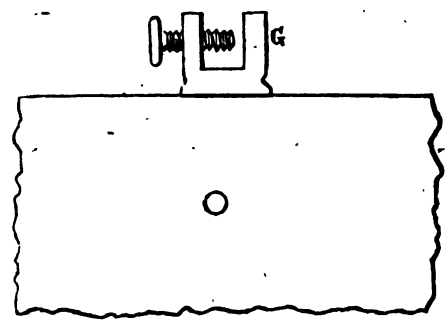


Fig. 4 eine Ansicht der Stellgabel auf der Deckelplatte des Gasometers, wobei das ganze Ausströmungsrohr fortgedacht ist.



Alle Theile sind überall mit denselben Buchstaben bezeichnet.

Der Hahn *B* hat zunächst über seiner Hülse einen Ansatz *d*, auf dem die über die cylindrische Fortsetzung *b* desselben geschobene Vorrichtung ruht und sich um diesen Cylinder so lange frei bewegen kann, bis durch die Schraube *I* die Platte *q* gegen den Cylinder *b* gepresst wird und durch Friction diese freie Bewegung hindert.

Der Cylinder *b* ist am obern Ende viereckig bei *c*, um hier den Knebel *F* aufzunehmen, und endigt dann in eine Schraube *r*. Die Mutter *f* dient, den Knebel *F* mit dem Hahne innig zu verbinden. Die Hülse *E*, mit welcher die ganze Vorrichtung auf den Hahn geschoben ist, hat unten ein Stück Mikrometerrad, in welches eine Mikrometerschraube *C* eingreift. Ist nun die Schraube *I* angezogen, so wird durch die erzeugte Reibung der Platte *q* an dem Cylinder *b* der Hahn mit gedreht, sobald das Mikrometerrad *e* durch die Schraube *C* bewegt wird.

Diese Schraube ist mit der Platte *A* verbunden, welche sich um die Hülse *E* drehen lässt, die aber hinten in einen Stiel ausläuft, welcher in eine auf der Deckelplatte des Gasometers angebrachte Stellgabel *G* eingeklemmt wird, so dass die Platte *A* und somit auch die Schraube *C* dann unbeweglich mit dem Gasometer verbunden sind. Die Mikrometerschraube *C* ruht an den Enden des Bügels *a* in Lagern, bei *g* mit einem Deckel versehen, bei *h* ohne Deckel. Dieser Bügel hat bei *i* ein Blatt, durch welches die Schraube *K* geht und den Bügel hier so mit der Platte *A* verbindet, dass er um *K* gedreht werden kann. Am Ende *h* ist dieser Bügel mit der Platte *A* durch die Schraube *o* verbunden, welche durch die blattähnliche Führung *C* geht,

Durch die Feder *H*, welche hinten gegen den Bügel *a* drückt, wird die Schraube *C* gegen das Rad *e* gepresst und dadurch sowohl jeder todte Gang dieser Schraube vermieden, als auch die Möglichkeit erreicht, den Hahn oben am Knebel frei zu bewegen, wenn man die Schraube *C* durch ein Vorwärtsziehen ihres Kopfes *s* ausser Eingriff setzt. Mit dem Hahne wird sich dann die Hülse *E* mit dem daran sitzenden Rade *e* und Zeiger *D* frei bewegen.

Der Zeiger *D* giebt an der Eintheilung oben auf der Platte *A* die Grösse der Drehung an.

Zu der eben beschriebenen grössern Bewegung sind zwar beide Hände des Experimentators erforderlich, indem die eine den Schraubenkopf *s*, die andere den Knebel *F* ergreift; so oft es die Umstände aber gestatten, sollen zur Schonung der ganzen Vorrichtung die grösseren Bewegungen des Hahnes nur auf diese Weise ausgeführt werden. Um jedoch auch in besonderen Fällen dem Hahne mit einer Hand allein schnell grössere Bewegung zu geben, oder ihn ganz zu schliessen oder zu öffnen, dient die Schraube *I*. Sie wird nämlich nur so fest angezogen, dass die Reibung der Platte *q* an dem Cylinder *b* etwas grösser ist als die Reibung des Hahnes *B* in seiner Hülse, und dieser also mit bewegt wird, wenn das Rad *e* durch die Mikrometerschraube *C* gedreht wird. Wird der Hahn aber am Knebel allein gedreht und die Mikrometerschraube also nicht ausgerückt, so kann der Hahn ebenfalls beliebig gedreht werden, wenn die Reibung an der Platte *q* nur überwunden wird. Die Platte *q* muss zwar lose in der Hülse *E* sitzen, damit sie gegen den Cylinder *b* angedrückt werden kann und beim Lüften der Schraube *I* auch leicht wieder zurücktritt, sie darf aber beim Abnehmen der Vorrichtung nicht herausfallen. Ihr Rand ist daher nach der convexen Seite hin conisch, eben so auch das Loch zu ihrer Aufnahme conisch gebohrt; von aussen wird sie eingesetzt, eine grössere Schraube verschliesst sie hier dann und hat mitten durch gleichzeitig das Gewinde für die Schraube *I*.

Diese Vorrichtung kann auf mehrere Hähne benutzt werden, wenn diese eben nur den Cylinder *b* haben und dieser genau in die Hülse passt.

Aus dem Schwefelsäureapparate gelangt das Sauerstoffgas in eine 1½—2 Fuss lange, ½ Zoll weite und mit Stücken von

etzkali gefüllte Uförmig gebogene Röhre und aus dieser in
ie Verbrennungsröhre. Die bis jetzt erwähnten Theile des
pparates können sehr lange zusammengestellt bleiben, ohne
ass eine Erneuerung der Schwefelsäure oder des Kali's nöthig
äre. Wir haben über dieselbe Füllung das Gas zu mehr als
60 Analysen geleitet. Die Verbindung des Kalirohres mit der
erbrennungsröhre wird entweder, wie es in der Figur angedeutet
ist, durch einen Kork bewirkt, oder, was wir gegenwärtig
vorziehen, durch eine Kautschukröhre, die sich entweder
on dem Kalirohre aus conisch erweitert, oder an beiden Enden
o weit ist, als der Durchmesser der Verbrennungsröhre erfordert,
nd mittelst eines durchbohrten und mit Siegellack überschmolzenen
Korkes an die Ausgangsröhre des Kalirohres befestigt ist.

Die Füllung und Vorbereitung des Verbrennungsrohres muss
ich natürlich je nach der Beschaffenheit des zu verbrennenden
örpers etwas abändern. Im Allgemeinen befolgen wir bei der
erbrennung fester Körper folgendes Verfahren.

In den vordern Theil der Röhre *), $1\frac{1}{2}$ Zoll von der
ündung, bringt man einen Pfropfen von feinen Kupferspänen,
er so fest schliesst, dass er das Durchfallen von Kupferoxyd
erhindert, ohne jedoch die Strömung des Gases zu hindern.
u diesem Zwecke eignen sich die gewöhnlichen Kupferdrehspäne
ihrer Brüchigkeit wegen durchaus nicht. Man erhält die
forderlichen feinen und biegsamen Fäden am besten auf die
eise, dass man sehr feines Kupferblech, wie es zur Fabrikation
der unechten Tressen dient **), dicht über einen Eisendraht
aufrollen und dann, von dem einen Ende des Cylinders
us, auf der Drehbank abdrehen lässt. Bei richtiger Auswahl
es Drehstahls und einiger Uebung gelingt es dem Arbeiter
uf diese Art sehr bald, das Kupferblech in fast haarfeine Streifen
zu schneiden, welche sich leicht zu lockeren Pfropfen zu-

*) Die böhmischen Glasröhren besitzen vor allen anderen, welche
ir versucht haben, einen entschiedenen Vorzug, indem sie weder
m Krummwerfen noch dem Springen leicht unterworfen sind. Wir
ziehen unsere Röhren gegenwärtig von Hrn. Franz Jerák, Glashändler
zu Prag am Altstädter Ringe, welcher dieselben von vorzüglichster
Beschaffenheit und in allen gewünschten Dimensionen zu dem
reise von 36 Kreuzer pro Pfd. liefert.

**) Kupferblech dieser Art erhält man in der erforderlichen Feinheit,
aus bestem russischem Kupfer gefertigt, in der Lyoner Goldfabrik
er Hrn. Hensel und Schumann in Berlin.

Durch die Feder *H*, welche hinten gege bei der
drückt, wird die Schraube *C* gegen das R Fuss lange
dadurch sowohl jeder todte Gang dieser ange angefüllt,
als auch die Möglichkeit erreicht, den n, um das Oxyd
frei zu bewegen, wenn man die Sch man unter dieselbe
wärtsziehen ihres Kopfes *s* ausser E änder so hoch sind,
wird sich dann die Hülse *E* mit t unmittelbar von der
und Zeiger *D* frei bewegen. n. Um das Anschmel-

Der Zeiger *D* giebt an welche sich auf dem Eisen
A die Grösse der Drehung n die Rinne mit ein wenig ge-

Zu der eben besch Anwendung dieser Vorsichtsmaass-
beide Hände des Exp en nie; man kann dieselbe Röhre mehr-
den Schraubenkopf anwenden, bis sie so trübe geworden ist,
es die Umstände der äussere derselben beim Füllen und Mengen nicht
zen Verrichtun kann. Wir haben bis zu 12 Verbrennungen
auf diese W Röhre ausgeführt. Die über die Lampe gebrachte
sonderen F Röhre wird nun zum Glühen erhitzt und während des Glühens ein
sere Bev Strom von trockner Luft hindurchgeleitet. Dieser
öffnen. wird mittelst eines mit atmosphärischer Luft angefüllten Gaso-
gezer meters hervorgebracht, das neben dem Sauerstoffgasometer auf-
W gestellt ist und dessen Ausgangsrohr in den Theil des Lei-
tungsrohres für den Sauerstoff einmündet, welcher zwischen
dem oben beschriebenen Hahne und dem Schwefelsäureapparate
sich befindet. Dieses Gasometer, welches wir das Luftgaso-
meter nennen wollen, hat ganz die Einrichtung des Sauerstoff-
gasometers. Indessen genügt es, die Bewegungen des Hahnes
durch einen Hebel zu reguliren. Wird der Hahn des Luftga-
someters geöffnet und der des Sauerstoffbehälters geschlossen,
so strömt natürlich blos atmosphärische Luft durch den Apparat,
im entgegengesetzten Falle Sauerstoffgas, so dass man abwech-
selnd einen Strom des einen oder des andern Gases erhalten
kann. An die offene Mündung des Rohres, worin das Kupfer-
oxyd im Luftstrome glühend erhalten wird, steckt man, nach-
dem der grösste Theil der Feuchtigkeit vertrieben ist, mittelst
eines durchbohrten und mit Blei überzogenen Korkes ein Chlor-
calciumrohr. Nachdem das Ausglühen vollständig geschehen
ist, wozu es bei einem mässigen Luftstrome höchstens einer
Viertelstunde bedarf, wird die Lampe allmählig ausgelöscht und
das Oxyd in einem langsamen Luftstrome erkalten gelassen.

u verbrennende Substanz wird aus einem etwas lan-
n Ende zugeschmolzenen Rohre, oder unmittelbar aus
parate in die Verbrennungsröhre eingefüllt und
polirten, am untern Ende in Form eines Pfrop-
nen Messingdrahtes mit dem Kupferoxyde
mmt es natürlich nur auf eine einiger-
Vertheilung der Substanz zwischen das
nicht auf eine sehr innige Mengung
n sorgen, dass nichts von der Sub-
theil der Röhre gelangt, damit eine
Schicht von reinem Kupferoxyde vor der Mi-
n. Nach dem Herausziehen des Drahtes spült man
untern Theil der Verbrennungsröhre mit etwas Kupferoxyd
nach, das man in einem Platintiegel über der Lampe ausgeglüht hat und das in einem engen Rohre erkaltet ist, aus welchem man es nach Entfernung der obersten mit der Luft in Berührung gewesenen Schicht unmittelbar in die Röhre einfüllt. Nach erfolgter Füllung wird die Röhre aufgeklopft, wobei man darauf sehen muss, dass der hinterste Theil der Füllung 4—5 Zoll von dem hintern Ende der Röhre entfernt bleibt, das natürlich stets kalt bleiben muss, um die Kautschukröhre nicht zu erwärmen.

Bei der Verbrennung sehr flüchtiger Körper thut man wohl, die Röhre bis 3 Fuss lang zu nehmen und das vordere Drittel derselben ganz mit Kupferspänen anzufüllen, die sich während des Ausglühens im Luftstrome oxydiren und auf diese Weise eine poröse Masse von Oxyd bilden, durch welche kein Theil der Substanz unverbrannt hindurchgehen kann. Bei sehr stickstoffreichen Körpern ist es ebenfalls zweckmässig, in den vordern Theil der Röhre Kupferspäne zu bringen. In diesem Falle muss man aber natürlich dafür sorgen, dass der vorderste Theil derselben unverbrannt bleibt, was sehr leicht geschieht, da die hinteren Portionen, wenn sie zuerst zum Glühen gebracht werden, nur eine sauerstofffreie Luft bis in den vordern Theil der Röhre gelangen lassen. Da das blanke Kupferblech sich beim Auswalzen mit einer dünnen Oelschicht überzieht, so muss zu diesem Zwecke nur ausgeglühtes Blech, wie man es in den Fabriken erhält, benutzt werden, welches sich überdiess auf der Drehbank besser behandeln lässt, als das unausgeglühte.

Dem Apparate zur Auffangung des Wassers haben wir die in der Figur angedeutete Form gegeben. Sie bietet den

Vortheil dar, dass man das gebildete Wasser zum grössten Theile in der leeren Kugel für sich erhält und auf seine Reinheit prüfen kann. Ausserdem kann auf diese Art derselbe Apparat nach dem Ausgiessen des Wassers zu sehr vielen Analysen dienen, ohne neu gefüllt zu werden, da nur der kleinste Theil des Wassers bis zum Chlorcalcium gelangt.

Der Kork, durch welchen die Chlorcalciumröhre mit dem Verbrennungsrohre in Verbindung steht, ist mit Blei überzogen. Die Manipulation bei diesem Verbleien ist ganz einfach. Nachdem der Kork passend durchbohrt worden ist, schneidet man aus nicht zu dünnem Blattblei eine kreisrunde Scheibe, deren Durchmesser 2 Linien grösser ist als der der zu schützenden unteren Korkfläche, legt diese auf die untere Fläche des Korkes und drückt die überstehenden Ränder an die Seiten des Korkes in kleinen Falten an. Darauf setzt man die gut abgerundete Oeffnung des Chlorcalciumrohres auf das Blei über die Durchbohrung und dehnt unter leisem Drücken und Drehen eine Vertiefung in das Blei hinein, so weit es die Weichheit des Metalles irgend gestattet. Durch einige Uebung gelangt man dahin, auf diese Art das Blei in solcher Weise zu durchbohren, dass ein kleines rundes Scheibchen durch die Oeffnung fällt, während der Kork mit einem kurzen Rohre von dünnem Bleiblech ausgekleidet wird, durch welches man zuletzt das Chlorcalciumrohr langsam wieder herauszieht, um es von dem entgegengesetzten Ende der Durchbohrung her wieder in den Kork einzusetzen. Hierbei kann es geschehen, dass die Bleiplatte wieder losgestossen wird, in welchem Falle man eine neue Verbleiung vornehmen muss. Bei vorsichtiger Behandlung aber lässt sich die Chlorcalciumröhre sehr gut so einbringen, dass sie von dem kurzen Bleirohre gänzlich umschlossen bleibt. Nach dem Einbringen in die Verbrennungsröhre ist der Kork nirgends in Berührung mit den aus der Röhre strömenden Gasen und Dämpfen. Letztere können nur Glas oder Blei berühren und der Kork kann so wenig als ein massiv metallener Wasserdämpfe absorbiren. Eben so wenig kann aber auch bei der scharfen Anpressung des Bleies an das Glas Feuchtigkeit aus dem Korke in die Röhren treten.

Zur Aufnahme der Kohlensäure dient der gewöhnliche Liebig'sche Apparat, hinter welchem noch ein mit Kalistückes angefülltes Uförmiges Rohr angebracht ist, um die durch den

trocknen Luftstrom aus der Kalilauge fortgeführten Wasserdämpfe zu verdichten. An dieses Rohr wird zuletzt noch ein ungewogenes Kalirohr angebunden, um durch Saugen den Schluss des Apparates prüfen zu können und den Einfluss der äussern Luft auf die Condensatoren zu verhindern.

Die Leitung der Verbrennung unterliegt keinen Schwierigkeiten und kommt mit der bei Anwendung von Kohlenfeuer überein. Man erhitzt zuerst den vordern Theil der Röhre, worin sich reines Kupferoxyd befindet, zum Glühen, stellt dann einen brennenden Docht unter den hintern Theil der Röhre, worin sich ebenfalls reines Oxyd befindet, und lässt zugleich einen schwachen Sauerstoffstrom durch die Röhre gehen, wobei man sich von der Trockenheit des Kupferoxyds überzeugt. Allmählig erhitzt man durch Verschiebung des einen Dochtes und allmählige Einsetzung neuer die Mengung der verbrennlichen Substanz mit dem Kupferoxyde, während nicht mehr Sauerstoff durch den Apparat strömt, als erforderlich ist, um das Zurücktreten von Wasser und Kohlensäure in die Trockenröhren zu verhüten. Erst nachdem eine gewisse Menge von Kupfer reducirt worden ist, verstärkt man den Strom, der indessen nie so stark werden darf, dass freies Sauerstoffgas durch den Apparat hindurchströmen könnte. Das Gas wird, nachdem der Versuch einige Zeit gedauert hat, vollständig absorbirt. Wenn die Röhre in ihrer ganzen Länge glüht und keine Gasentwickelung mehr stattfindet, wird der Sauerstoffstrom verstärkt. Man sieht das reducirte Kupfer verbrennen, wobei bisweilen wieder eine schwache Gasentwickelung beginnt, indem noch unverbrannte Theile der Substanz jetzt erst vollständig verbrennen. Sobald alles Kupfer verbrannt ist und freier Sauerstoff aus dem Apparate auszuströmen beginnt, schliesst man das Sauerstoffgasometer, löscht die Lampe aus und lässt zur Verdrängung des im Apparate enthaltenen Sauerstoffgases einen langsamen Strom atmosphärischer Luft durch den Apparat streichen, den man etwa eine Viertelstunde oder länger bis zur vollständigen Erkaltung der Condensatoren anhalten lässt.

Die Verbrennung flüssiger Körper im Sauerstoffstrome unterliegt in der Regel keinen Schwierigkeiten. Man bringt sie in kleinen zugeblasenen Röhren von dünnem Glase in die Röhre, die man durch gelinde Erwärmung sprengt. Hierbei hat man nur darauf zu sehen, dass die Röhrchen vollständig gefüllt sind,

damit sie durch die Ausdehnung der Flüssigkeit und nicht erst durch die Bildung von Dämpfen gesprengt werden. Im ersten Falle geht die Zersprengung ganz leicht und ohne merkliche Dampfentwickelung vor sich. Für sehr flüchtige Flüssigkeiten, z. B. Aether, eignet sich der Apparat nicht. Bei der Verbrennung solcher Körper im Sauerstoffstrome können leicht Detonationen eintreten, und wenn diese auch nicht so stark sind, um die Röhren zu sprengen, so können sie doch leicht ein Misslingen des Versuches herbeiführen. Auch bedarf es überhaupt bei Körpern dieser Art, die gewöhnlich zu den leichtverbrennlichen gehören, der Anwendung des Sauerstoffes nicht. Bei der Verbrennung schwerer flüchtiger Körper, Naphtalin, Benzin, Nelkenöl u. s. w., haben wir nie Detonationen bemerkt.

Weiche Körper und zähe Flüssigkeiten, z. B. Wachs, fette Oele u. s. w., verbrennt man am besten in offenen Schiffchen. Die Leitung der Verbrennung ist jedoch in diesem Falle schwieriger als bei Substanzen, die man mit dem Oxyde mengen kann.

Wir haben oben als einen Vortheil der Verbrennung im Sauerstoffapparate die Schnelligkeit hervorgehoben, mit welcher die Operation ausgeführt werden kann. In der That bedarf nur die erste mit einer neuen Röhre ausgeführte Verbrennung aller angegebenen Manipulationen. Nachdem die erste Verbrennung beendigt und der Chlorcalciumapparat abgenommen worden ist, verschliesst man die Verbrennungsröhre mit einem verbleiten Korke und kann sofort zur Einbringung einer neuen Substanz schreiten, da die Röhre nun blos geglühtes Kupferoxyd enthält.

Schliesslich wollen wir bemerken, dass der beschriebene Verbrennungsapparat von den Hllrn. Luhme u. Comp. in Berlin, so wie vom Mechanikus Müller in Leipzig (blauer Hecht) auf Bestellung geliefert wird.

XXV.

Beschreibung einiger neuer organischer Basen, dargestellt durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure.

Von

Dr. N. ZININ.

(Bullet. scient. de St. Petersb. T. X. No. 18.)

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Verbindungen der zusammengesetzten Radicale ist noch sehr we-

g untersucht. Die Aufmerksamkeit der Chemiker war nur
f den Vorgang dieser Einwirkung, — auf die Veränderung
r Zusammensetzung der Verbindungen, die der Einwirkung
sgesetzt waren, — gerichtet; man wandte den Schwefelwasser-
ff an als einen Körper, der den anderen ihren Sauerstoff zu
tziehen, oder ihn durch seinen Wasserstoff zu ersetzen vermag.
e Aufgabe aber, den Charakter zu bestimmen, welchen die
rschiedenen Gruppen der Körper nach der Veränderung ihrer
sammensetzung durch den Schwefelwasserstoff annehmen, ist
aufgelöst geblieben. Ich habe daher versucht, die Frage,
enigstens für einige Gruppen der Körper, zu beantworten.
s jetzt war es mir nur möglich, die Veränderung des Cha-
kters der Körper, welche bei der Einwirkung der Salpeter-
ure auf Kohlenwasserstoffe entstehen, wo die Aequivalente ih-
s Wasserstoffes durch eine gleiche Anzahl der Aequivalente
r Untersalpetersäure ersetzt werden, zu bestimmen. Alle diese
örper geben, mit Schwefelwasserstoff behandelt — unter Ver-
st ihres Sauerstoffes — schwefelfreie organische Basen, wel-
he schwächer sind als Ammoniak. In diesem Artikel werden
e Eigenschaften und die Darstellungsweise dieser Basen und ihrer
alze, so wie auch ihre merkwürdige Zusammensetzung angegeben.

Die Versuche von Laurent haben uns gezeigt, dass bei
r ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin haupt-
ichlich eine besondere indifferente, aus alkoholischer Lösung
i feinen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, *Nitronaph-
lase*, entsteht, welche sich wenig in Wasser löst, in Wein-
eist und Aether aber ziemlich leicht löslich ist. Nimmt man
se weingeistige Auflösung der Nitronaphtalase und leitet
chwefelwasserstoff in dieselbe, indem man sie etwas erwärmt,
bemerkt man, dass beim Röthlich-Grüngelbwerden der licht-
lben Flüssigkeit sich in derselben Schwefelkrystalle absetzen.
iesst man nach einiger Zeit die Auflösung von dem sich ge-
ldeten Niederschlage und destillirt den Weingeist ab, so schei-
t sich aus der Flüssigkeit ein dickes schmuzig-grünes Oel,
s beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt.
der Flüssigkeit bilden sich mit der Zeit feine Nadeln von
mselben Körper, denn er ist etwas löslich, auch in ganz
hwachem Weingeist. Dieser Körper, den ich *Naphtalidam*
i nennen vorschlage, wird weit leichter und in beliebiger

Menge in einer kürzeren Zeit erhalten, wenn man 1 Theil Nitronaphtalase in ungefähr 10 Th. starken Weingeist legt, die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt, wobei der unaufgelöst gebliebene Antheil der Nitronaphtalase sich entweder ganz oder nur zum Theil löst, und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Ist die ganze Quantität Nitronaphtalase aufgelöst und hat die Flüssigkeit eine dunkle, schmuzig gelblich-grüne Farbe erhalten, so lässt man sie einen Tag hindurch stehen; es setzt sich etwas Schwefel in nadelförmigen Krystallen ab, der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwindet fast vollkommen und ein starker Geruch nach Ammoniak wird wahrnehmbar. Destillirt man jetzt etwas Weingeist ab, so scheidet sich eine grosse Menge Schwefel aus und man kann die Destillation weiter nicht fortsetzen, denn durch das starke Stossen wird die Masse aus der Retorte ausgeschleudert; daher muss man die Flüssigkeit erkalten lassen, von dem Schwefel abgiessen und von Neuem einen Theil Weingeist abdestilliren, so lange der sich absetzende Schwefel es gestattet, dann wieder absetzen lassen, von dem Schwefel abgiessen und dieselbe Operation so oft wiederholen, bis sich kein Schwefel mehr abscheidet. Jetzt destillirt man so lange, bis die Flüssigkeit in der Retorte sich in 2 Schichten theilt; die untere Schicht ist das unreine Naphtalidam, die obere eine Auflösung desselben in schwachem Weingeist.

Naphtalidam ist eine starke organische Base, es verbindet sich mit allen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren; in diesen Verbindungen kann die Säure und die Base ersetzt werden. In der Flüssigkeit, die man bekommt durch das Sättigen der weingeistigen Auflösung der Nitronaphtalase mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff ist Schwefelwasserstoff-Naphtalidam enthalten; bei der Destillation der Auflösung zersetzt sich das Salz. Man kann also das Naphtalidam auf die folgende Art rein darstellen: Zu der im Vorhergehenden benannten Auflösung wird Schwefelsäure hinzugefügt, wobei sich bei dem starken, durch die Entwickelung des Schwefelwasserstoffes verursachten Aufbrausen nebst schwefelsaurem Ammoniak auch Schwefel abscheidet; setzt man noch Schwefelsäure zu, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse durch die Bildung des schwefelsauren Naphtalidams, welches ziemlich schwer

löslich ist, in Wasser wie auch in Weingeist. Das Salz wird durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren, am besten aus Weingeist, gereinigt. Die wässrige Auflösung desselben wird hierauf mit Ammoniak übersättigt; hierdurch entsteht eine momentane Trübung, welche nach einigen Minuten verschwindet, und es erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit seidenglänzenden feinen weissen, flach zusammengedrückten Nadeln, welche das reine Naphtalidam darstellen. Diese Substanz schmilzt bei 50° C., kocht ungefähr bei 300° und destillirt ohne Zersetzung; man kann es also aus dem unreinen Producte, das im Vorhergehenden beschrieben ist, durch Destillation vollkommen rein darstellen. Naphtalidam destillirt leicht und geht als eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit in die Vorlage über. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, den man auf ein Uhrglas fallen lässt, erstarrt manchmal lange nicht, wird aber bei der Berührung augenblicklich fest, so wie auch bei der Abkühlung auf 0°, und stellt dann eine weisse gelbliche krystallinische Masse dar. In Berührung mit der atmosphärischen Luft färbt sich das Naphtalidam violet, indem es wahrscheinlich Sauerstoff aufnimmt; diese Veränderung des Naphtalidams geht weit schneller vor sich, wenn der Körper im flüssigen Zustande in Berührung mit der Luft gelassen wird; deswegen muss man das Naphtalidam gleich nach der Destillation auf 0° abkühlen, damit es so schnell wie möglich erstarrt, und in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahren.

Das Naphtalidam hat einen eigenthümlichen starken unangenehmen Geruch und einen starken bittern beissenden Geschmack; es ist fast unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Weingeist und Aether. Versetzt man die weingeistige, nicht zu concentrirte Auflösung des Naphtalidams mit Wasser, so wird sie milchig und lässt Naphtalidam in Nadeln absetzen. Beim langen Aufbewahren des Naphtalidams in verschlossenen Gefässen bei 20—25° C. sublimirt es sich, denn man findet den obern Theil des Gefässes mit schönen langen schmalen Blättchen erfüllt, die sehr dünn, biegsam und durchsichtig sind. Naphtalidam reagirt nicht alkalisch auf Lakmuspapier; aus allen seinen Salzen wird es durch Ammoniak abgeschieden; beim Erhitzen auf einem Platinbleche brennt es mit gelber, stark russender Flamme und hinterlässt viel Kohle; es verbindet sich

mit allen Säuren zu weissen, meistens leicht krystallisirbaren Salzen; die Salze mit Sauerstoffsäuren enthalten 1 Aeq. Wasser, welches man, ohne das Salz zu zerstören, nicht abscheiden kann; die Salze mit Wasserstoffsäuren sind wasserfrei. Mit Platinchlorid verbindet sich das Naphtalidam zu einem schwerlöslichen Doppelsalze; mit Quecksilberchlorid ebenfalls; mit Jod scheint es auch Verbindung einzugehen. Das destillirte, das aus seinen Auflösungen krystallisirte, so wie auch das aus den Auflösungen seiner Salze durch Ammoniak präcipitirte Naphtalidam hat gleiche Zusammensetzung.

0,341 Gr. des destillirten Naphtalidams, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,203 Wasser und 1,0483 Kohlensäure; diess entspricht 6,61 p.C. Wasserstoff und 83,84 p.C. Kohlenstoff, das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 75 angenommen.

0,343 Gr. des krystallisirten und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Naphtalidams, ebenfalls mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,201 Wasser und 1,0565 Kohlensäure; diess entspricht 6,51 p.C. Wasserstoff und 84,00 p.C. Kohlenstoff.

0,361 Gr. des durch Ammoniak aus der sublimirten salzsauren Verbindung präcipitirten und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Naphtalidams, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,2312 Wasser und 1,1105 Kohlensäure; diess entspricht 6,40 p.C. Wasserstoff und 83,90 p.C. Kohlenstoff.

0,5353 Gr. des destillirten Naphtalidams gaben 38,04 Cb.C. N bei 0° und 760 Mm.; diess entspricht 9,01 p.C. Stickstoff.

0,543 Gr. der Substanz, nach der Methode von Will und Varrentrapp verbrannt, gaben 0,8380 Platinsalmiak; diess entspricht 9,62 p.C. Stickstoff.

Wird das einfachste Verhältniss der Atomenanzahl genommen, so findet man, dass der Körper besteht aus:

		Ber.	Gef. I.	II.	III.	IV.	V.
C_{20}	= 1500,00	83,82	83,84	84,00	83,90	—	—
H_{18}	= 112,50	6,28	6,61	6,51	6,40	—	—
N_2	= 177,04	9,90	—	—	—	9,01	9,62
	1789,54	100,00.					

Naphtalidam ist folglich eine sauerstofffreie Base. In concentrirter Schwefelsäure (1,85 spec. Gewicht), bei geringem

Erwärmen, löst sich das Naphtalidam zu einer klaren Flüssigkeit, die selbst beim Abkühlen unter 0° keine Krystalle giebt; versetzt man aber die Auflösung mit Wasser, so erfüllt sie sich mit einer so grossen Menge von weissen schuppigen Krystallen, dass sie fest wird. Das durch dieses Verfahren oder durch das Auflösen des Naphtalidams in kochender verdünnter Schwefelsäure und Abkühlen der Auflösung dargestellte schwefelsaure Salz ist in weissen silberglänzenden Schüppchen krystallisirt, hat den Geruch und den Geschmack der Base in höherem Grade, reagirt sauer, ist schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist; in kochendem Weingeist löst es sich langsam, aber in ziemlich grosser Menge, so dass eine gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. In trocknem Zustande verändert sich das Salz auch in Berührung mit der Luft nicht; nass oder in Auflösung der Luft ausgesetzt, wird das Salz, eben so wie die Base, roth; die Auflösung des Salzes färbt die Haut erst dunkelroth, dann braun. Beim Erhitzen in der Retorte schmilzt das Salz und zersetzt sich unter Entwickelung schwefliger Säure; ein Theil der Base mit etwas Wasser geht in die Vorlage über und in der Retorte bleibt eine poröse leichte glänzende Kohle. In der Temperatur des siedenden Wassers zerfällt das Salz zu einem leichten mehlartigen matten Pulver. Die wässrige Auflösung des Salzes wird durch eine Auflösung des Chlorbaryums gefällt.

0,3835 Gr. des getrockneten Salzes gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,203 Wasser und 0,8705 Kohlensäure; diess entspricht in 100 Th. 5,88 p.C. Wasserstoff und 61,90 Kohlenstoff.

0,3525 Gr., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,187 Wasser und 0,806 Kohlensäure; diess giebt in 100 Th. 5,89 p.C. Wasserstoff und 62,10 p.C. Kohlenstoff.

0,700 Gr. des Salzes gaben, nach der Liebig'schen Methode verbrannt, 36,28 Cb. C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm.; diess entspricht 6,57 p.C. Stickstoff.

0,647 Gr. gaben 32,6 Cb. C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm.; folglich 6,42 p.C. Stickstoff.

0,4177 Gr. des Salzes, mit Salpeter und kohlensaurem Natron verpufft, gaben 0,257 schwefelsauren Baryt; folglich 8,48 p.C. Schwefel.

0,500 Gr., mit Chlorbaryum gefällt, lieferten 0,301 sch felsauren Baryt; diess entspricht 8,29 p. C. Schwefel.

Die Zusammensetzung dieses Salzes kann also durch gende Formel ausgedrückt werden:

			Ber.	Gef.	
				I.	II.
C_{20}	=	1500,00	62,42	61,90	62,10
H_{20}	=	125,00	5,20	5,88	5,89
N_2	=	177,04	7,36	6,57	6,42
S	=	201,16	8,36	8,48	8,29
O_4	=	400,00	16,66	17,17	17,30
		2403,20	100,00	100,00	100,00.

Das Salz enthält also auf 1 Aeq. Base 1 Aeq. Schw säure und 1 Aeq. Wasser, was der Zusammensetzung der aller organischen Basen analog ist.

Mit einer wässrigen Auflösung der nicht geglühten phorsäure erstarrt selbst die schwache Auflösung des Na lidams in Weingeist zu einer Masse von feinen nadelförm Krystallen; diese sind leicht löslich in kochendem Wei und Wasser; aus der weingeistigen Auflösung krystallisir Salz unverändert; das aus der wässrigen Auflösung kry sirte stellt eine Masse von weissen silberglänzenden Schüp dar. An der Luft wird dieses phosphorsaure Salz noch sc ler roth als das schwefelsaure.

Die weingeistige Auflösung der geglühten Phosphor giebt in der weingeistigen Auflösung des Naphtalidams weissen pulverförmigen Niederschlag, welcher äusserst sc löslich in Weingeist und in Wasser ist.

In schwacher, von salpetriger Säure freier Salpetersäur sich das Naphtalidam beim Kochen zu einer farblosen oder sch röthlichen Flüssigkeit auf; aus der abgekühlten Auflösung stallisirt das salpetersaure Naphtalidam in kleinen glänz Schüppchen. In starker Salpetersäure, besonders wenn sie petrige Säure enthält, verwandelt sich das Naphtalidam braunes Pulver, das sich leicht in Weingeist zu einer oder violettrothen Flüssigkeit auflöst. Nach dem Abdam der Auflösung bleibt das dunkelbraune Pulver unverändert rück, auch bilden sich manchmal goldkäferfarbige, dem rexid ähnliche Krystalle, die nach dem Abdampfen der Flü keit mit dem braunen Pulver vermengt bleiben. Das M

Pulver ist fast auflöslich in Wasser. Salpetersäure färbt alle Salze des Naphtalidams dunkelviolettroth und verwandelt sie zuletzt in das braune Pulver.

Mit Oxalsäure giebt das Naphtalidam zwei Salze. Das eine krystallisirt in Häufchen von weissen matten Wärzchen, ist löslich in Weingeist und in Wasser, zersetzt sich bei der trocknen Destillation und giebt ein bräunlich-gelbes Pulver; in Wasser ist das Pulver unauflöslich; aus der weingeistigen Auflösung setzt es sich unverändert ab.

0,367 Gr. des Salzes gaben 0,1614 Wasser und 0,8368 Kohlensäure, folglich in 100 Th. 4,88 p.C. Wasserstoff und 62,18 p.C. Kohlenstoff; die Formel

$$C_{24}H_{22}N_2O_8 = C_{20}H_{18}N_2 + 2C_2O_3 + 2aq.$$

giebt 4,71 p.C. Wasserstoff und 61,77 p.C. Kohlenstoff.

Das zweite Salz krystallisirt in schmalen dünnen silberglänzenden Blättchen, die sich sternförmig vereinigen. 0,333 Gr. des im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,160 Wasser und 0,8075 Kohlensäure; diess entspricht 5,33 p.C. Wasserstoff und 66,13 p.C. Kohlenstoff. Die Formel $C_{20}H_{18}N_2 + C_2O_3 + 2aq.$ giebt 5,57 p.C. Wasserstoff und 66,96 p.C. Kohlenstoff.

Das salzsaure Naphtalidam ist ziemlich leicht löslich in Wasser, noch leichter aber in Weingeist und Aether; aus einer wässrigen Auflösung krystallisirt es in feinen asbestähnlichen Nadeln. Das Salz ist leicht sublimirbar und wird auf folgende Weise vollkommen rein dargestellt: man versetzt eine concentrirte Auflösung des Naphtalidams in Weingeist mit concentrirter Salzsäure im Ueberschusse; die Mischung erstarrt zu einer weissen festen Masse; man presst diese zwischen Fliesspapier und befreit sie sorgfältig von Feuchtigkeit und überschüssiger Salzsäure im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkalk; jetzt sublimirt man das erhaltene trockne Salz in einem gewöhnlichen Becherglase im Oelbade. Die Sublimation geht leicht bei einer Temperatur von ungefähr 200°; es zersetzt sich dabei nur ein unbedeutender Theil des Salzes. Das sublimirte Salz stellt eine leichte wollige Masse von weisser Farbe, bestehend aus feinen Nadeln, dar. In diesem Zustande verändert es sich nicht an der Luft; feucht oder in Auflösung wird es jedoch schneller als das schwefelsaure Salz

roth. Aus dem Weingeist krystallisirt das salzsaure Nap dam in kleinen glänzenden Schüppchen, dem schwefelsauren ähnlich.

0,2581 Gr. des sublimirten Salzes, mit Kupferoxyd brannt, gaben 0,1365 Wasser und 0,6257 Kohlensäure; entspricht in 100 Th. 5,87 p.C. Wasserstoff und 66,12 Kohlenstoff.

0,3339 Gr. des sublimirten Salzes gaben 0,1687 W und 0,8153 Kohlensäure, folglich in 100 Th. 5,61 p.C. serstoff und 66,59 p.C. Kohlenstoff.

0,3608 Gr. des sublimirten Salzes gaben, mit reinem kalk und Kupferoxyd verbrannt, 0,2784 Chlorsilber, fo enthält das Salz 19,03 p.C. Chlor.

Die Zusammensetzung des Salzes wird nach den führten Analysen durch folgende Formel ausgedrückt:

			Ber.	Gef.	
				I.	II.
C_{20}	=	1500,00	66,82	66,12	66,59
H_{20}	=	125,00	5,56	5,87	5,61
N_2	=	177,04	7,91	—	—
Cl_2	=	442,65	19,71	19,03	19,03
		2244,69	100,00.		

Das Salz besteht also aus 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Salzs

$$C_{20}H_{18}N_2 + Cl_2H_2 = C_{20}H_{20}N_2Cl_2.$$

Eine weingeistige Auflösung des Sublimats giebt in ebenfalls weingeistigen von Naphtalidam oder von einem dieser Base einen gelblichen käseartigen Niederschlag, d kaltem Weingeist schwer löslich ist; in heissem löst er aber vollständig und fällt beim Abkühlen krystallinisch h

Mit Platinchlorid verbindet sich das salzsaure Naphta ebenfalls. Giesst man zu der spirituösen Auflösung des sauren Naphtalidams eine Auflösung von reinem Platinch so färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann setzt sich in selben ein krystallinisches bräunlich-grüngelbes Pulver ab. ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Weingeis Aether; krystallisirt aus einer heissen Auflösung beim Ab len derselben unverändert. Um das Atomgewicht des N talidams zu controliren, wurde das sorgfältig mit Wei

und Aether ausgewaschene und bei 100° getrocknete Pulver analysirt.

0,330 Gr. des Pulvers hinterliessen nach sorgfältigem Glühen 0,931 Platin; daraus berechnet man das Atomgewicht des Naphtalidams zu 1797,59; die Formel $C_{20}H_{18}N_2$ giebt 1789,54.

Was die Einwirkung des Chlors betrifft, so verhält sich das Naphtalidam auch wie die übrigen organischen Basen. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird das Naphtalidam von trocknem Chlorgase nicht verändert; erwärmt man aber den Körper, bis er schmilzt, so findet eine heftige Einwirkung statt: ein Theil des Naphtalidams verwandelt sich in einen gelblich-braunen harzigen Stoff; die dabei gebildete Salzsäure verbindet sich mit dem unzersetzten Theile des Naphtalidams zu salzsaurem, welches man in dem obern Theile des Gefässes sublimirt findet.

Leitet man Chlorgas in eine wässrige Auflösung des salzsauren Naphtalidams, so färbt sie sich violettroth und dann sondert sich ein braunes Harz ab. Bei dem freiwilligen Verdampfen der stark sauer gewordenen Flüssigkeit krystallisirt aus derselben eine goldgelbe Verbindung in langen durchsichtigen Nadeln. Die Bildung des Salmiaks bei der Einwirkung des Chlors auf Naphtalidam ist nicht wahrgenommen.

Sättigt man eine weingeistige Auflösung des durch Destillation gereinigten Nitrobenzids mit Ammoniak und behandelt dann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so lässt sie erst Schwefelkrystalle absetzen und erstarrt darauf beim langen Stehen und Abkühlen auf 0° fast ganz zu einer Masse von feinen gelben Nadeln, welche scharf starkbeissend schmecken und sich leicht in Weingeist und Wasser lösen. Wird die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage einen Tag hindurch sich selbst überlassen, dann gekocht, von dem sich ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und destillirt, wobei man so verfahren muss, wie es bei der Beschreibung der Darstellung des Naphtalidams angegeben ist, so setzt sich zuletzt aus dieser Flüssigkeit ein gelbes schweres, nicht unangenehm, dem Benzin ähnlich riechendes Oel ab. Dieses Oel wird von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und für sich destillirt. Das erhaltene Destillat stellt ein öliges Liquidum dar; es ist gelblich von Farbe, schwerer als Wasser, unlöslich in demselben; mit Alkohol und

Aether in allen Verhältnissen mischbar; destillirt unveränd bei ungefähr 200°; wird, in Berührung mit der atmosphärisch Luft aufbewahrt, nach einiger Zeit, von starker Salpetersäu aber augenblicklich roth gefärbt; schmeckt ziemlich seh beissend, riecht eigenthümlich; verbindet sich mit allen Sau stoff- und Wasserstoffsäuren (die daraus entstehenden Verb dungen sind meistens krystallisirbar und der doppelten Zerse zung fähig), unter denen die mit Sauerstoffsäuren 1 Aeq. Wa ser enthalten, die mit Wasserstoffsäuren aber wasserfrei si Mit Platinchlorid giebt der ölige Körper ein bräunlich-gelb schwer in Weingeist und in Wasser lösliches Pulver. | Quecksilberchlorid bekommt man auch eine krystallinische V bindung. Das Oel ist also eine neue organische Base; ich ne sie ihrer Zusammensetzung und der Analogie mit Naphtalid wegen *Benzidam*.'

0,282 Gr. des sorgfältig gereinigten Körpers gaben, Kupferoxyd verbrannt, 0,1964 Wasser und 0,7976 Kohlensäu diess entspricht 7,73 p.C. Wasserstoff und 77,11 p.C. Kohlenst

0,321 Gr. des Benzidams, ebenfalls mit Kupferoxyd ve brannt, gaben 0,2389 Wasser und 0,909 Kohlensäure, folgl in 100 Th. 7,50 p.C. Wasserstoff und 77,23 p.C. Kohlenst

0,310 Gr. des Benzidams, nach der Methode von W und Varrentrapp verbrannt, lieferten 0,725 Platinsalmia diess entspricht 46,03 Stickstoff, folglich in 100 Th. 14,84 p Stickstoff.

Nimmt man das einfachste Verhältniss der Atomenanza so wird darnach die Zusammensetzung der Base durch folge Formel ausgedrückt werden können:

	Ber.	Gef. I.	Gef. II.	Gef. III.
C_{12} = 900,00	77,41	77,11	77,23	—
H_{14} = 87,50	7,36	7,73	7,50	—
N_2 = 177,04	15,23	—	—	14,84
1164,54	100,00.			

Benzidam ist folglich eine sauerstofffreie Base. Sein schw felsaures Salz, welches man durch Vermischen der concentr ten alkoholischen Auflösung des Benzidams mit starker Schw felsäure, wobei das Gemisch zu einer weichen Masse von we ser Farbe erstarrt, krystallisirt aus Weingeist in feinen weiss

silberglänzenden Blättchen. Diese, dem Aeussern nach, sind den Krystallen des schwefelsauren Naphtalidams sehr ähnlich. Sie lösen sich in Weingeist und in Wasser sehr leicht auf, schmecken scharf, säuerlich bitter und besitzen den Geruch der Base; an der Luft werden sie rosenroth, besonders im feuchten Zustande; zersetzen sich bei der trocknen Destillation; beim Erhitzen auf Platinblech an der Luft verbrennen sie mit röthlicher russender Flamme und hinterlassen viel Kohle.

0,325 Gr. des Salzes gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1728 Wasser und 0,5984 Kohlensäure; diess entspricht in 100 Th, 5,90 p.C. Wasserstoff und 50,21 p.C. Kohlenstoff.

0,501 Gr. des Salzes gaben 0,4226 schwefelsauren Baryt, folglich enthält das Salz 28,99 p.C. Schwefelsäure. Hieraus berechnet man die Formel:

		Ber.	Gef.
C_{12}	= 900,00	50,61	50,21
H_{16}	= 100,00	5,62	5,90
N_2	= 177,04	—	—
SO_3	= 501,16	28,18	28,99
O	= 100,00	—	—
	1778,20.		

Das Salz besteht also aus 1 Aeq. Base, 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasser.

Die salzsaure Verbindung krystallisirt aus einer weingeistigen Auflösung in schönen weissen glänzenden Blättchen; sie ist leicht sublimirbar und wird auf dieselbe Art wie das salzsaure Naphtalidam vollkommen rein dargestellt. Das sublimirte Salz ist ein weisses lockeres Pulver, aus lauter kleinen Nadeln bestehend, schmeckt salzig bitter und schärfer als das schwefelsaure Salz, sublimirt unverändert und löst sich sehr leicht in Weingeist und in Wasser auf.

0,3029 Gr. gaben 0,1745 Wasser und 0,6100 Kohlensäure; diess entspricht 6,42 p. C. Wasserstoff und 55,08 p.C. Kohlenstoff.

0,413 Gr. des Salzes gaben 0,445 Chlorsilber, folglich enthält das Salz 26,58 p.C. Chlor. Diese Analysen entsprechen der Formel:

		Ber.	Gef.
C_{12}	= 900,00	55,56	55,08
H_{16}	= 100,00	6,17	6,42
N_2	= 177,04	—	—
Cl_2	= 442,65	27,32	26,58
	1619,69.		

Die bräunlich-gelbe Verbindung des salzsauren Benzidams mit Platinchlorid wurde sorgfältig mit einem Gemische von Weingeist und Aether ausgewaschen, bei 100° getrocknet und dann analysirt.

0,3475 Gr. der Verbindung hinterliessen nach sorgfältigem Glühen 0,1127 Platin; das Atomgewicht des Benzidams, daraus berechnet, ist 1228,83; die Formel $C_{12}H_{14}N_2$ giebt 1164,54.

0,3942 Gr. der Verbindung gaben nach dem Glühen 0,1284 Platin, daraus berechnet man das Atomgewicht zu 1212,1.

Die übrigen Verbindungen des Naphtalins mit Untersalpetersäure geben auch eigenthümliche organische Basen; Nitronaphtalese z. B. giebt eine in feinen rothen Nadeln krystallisirende Base, welche sich mit Salzsäure zu einem weissen, in Schüppchen krystallisirenden Salze verbindet. Diese Basen, so wie auch einige andere Producte der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf verschiedene Körper, werde ich in einem andern Artikel abhandeln. Diesen aber endige ich mit der Beschreibung einer neuen Verbindung des Chlors mit Naphtalin. Behandelt man Chlornaphtalase mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 140°, so scheidet sich auf der Oberfläche der braun gewordenen Flüssigkeit ein klarer öliger Stoff aus, der beim Abkühlen zu einer festen wachsähnlichen Masse erstarrt. Die braune Flüssigkeit enthält eine eigenthümliche, Schwefel und Chlor (?) enthaltende Säure, die mit Baryt ein schwer lösliches krystallinisches Salz giebt *). Der wachsartige Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, krystallisirt aus einer weingeistigen Auflösung in langen seidenglänzenden biegsamen Nadeln, welche knetbar wie Wachs und

*) Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Säure, so wie auch der Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlornaphtalase, behalte ich mir vor, in einer bald folgenden Abhandlung zu beschreiben.

geschmack- und geruchlos sind. Sie schmelzen bei 74°, kommen bei 200° in's Kochen und destilliren unverändert über. Von einer wässrigen Auflösung des Aetzkali's werden sie nicht angegriffen, von Kalitinctur werden sie aufgelöst, krystallisiren aber unverändert aus.

0,3288 Gr. des Körpers gaben 0,0683 Wasser und 0,632 Kohlensäure; diess entspricht 2,30 p.C. Wasserstoff und 52,42 p.C. Kohlenstoff.

0,353 Gr. gaben 0,0768 Wasser und 0,6833 Kohlensäure, folglich enthält der Körper in 100 Th. 2,43 H und 52,79 p.C. C.

0,407 Gr. lieferten 0,728 Chlorsilber; diess giebt 44,12 p.C. Chlor. Hieraus berechnet man die Formel:

		Ber.	Gef.	
C_{20}	= 1500,00	51,89	52,42	52,79
H_{10}	= 62,50	2,16	2,30	2,43
Cl_6	= 1327,95	45,96	44,13	44,12.

Dieser Körper würde nach der Nomenclatur von Laurent den Namen *Chlornaphtalise* erhalten.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung des Hrn. Zinin, von J. Fritzsche. (Ebend. S. 352.)

Der höchst interessanten Abhandlung des Hrn. Zinin muss ich die Bemerkung nachschicken, dass die in derselben unter dem Namen *Benzidam* als neu bezeichnete Base nichts Anderes ist als *Anilin*. In seinen Eigenschaften sowohl als auch in der Zusammensetzung und der Constitution der Salze stimmt das Benzidam so vollkommen mit dem Anilin überein, dass gar kein Zweifel über ihre Identität obwalten kann.

XXVI.
Ueber die Galle.

Im 20. Bande S. 73 dies. Journ. theilten wir einen Auszug der Arbeit über die Galle mit, welche Berzelius für die Bearbeitung seines *Lehrbuches* unternommen hatte. Die Arbeit konnte bis zur Herausgabe des Lehrbuches nicht vollendet werden. Der Verf. hat aber später die Versuche fortgesetzt und

dabei verschiedene neue Ansichten gewonnen und andere berichtigt. Die Resultate der ganzen Untersuchung liegen jetzt in einer umfassenden Abhandlung in den *Kongl. Vetensk. Akad. Handl. 1841. p. 1* vor, von welcher die *Ann. der Pharm. Juli 1842* eine Uebersetzung liefern. Um wenigstens die Hauptresultate der neuen Untersuchung in diesem Journale nicht fehlen zu lassen, theilen wir in Folgendem ein Bruchstück aus dem von Berzelius bearbeiteten Artikel „*Galle*" des *Handwörterbuches der Physiologie*, herausg. von Wagner, Bd. I. 516 mit. Nachdem der Verf. das Historische unserer Kenntnisse über die Galle dargestellt und die Widersprüche zwischen den Resultaten der neuesten Untersuchungen hervorgehoben hat, fährt er fort, wie folgt:

Diese Angaben veranlassten mich, eine neue Analyse der Galle vorzunehmen *), deren Resultate ich nun in der Kürze mittheilen will. Nach dieser Untersuchung enthält die Galle als wesentlichsten und grössten Bestandtheil einen eigenthümlichen, in Wasser leicht löslichen, bitter schmeckenden Körper, welcher eine ungewöhnlich grosse Neigung hat, unter gewissen Umständen metamorphosirt zu werden, unter Erzeugung von Taurin, Ammoniak und zwei harzähnlichen Säuren, welche sich mit dem unzerstörten Theile davon zu einem sauren Körper vereinigen, der mit Basen Verbindungen eingeht, ohne dass jener eigenthümliche Stoff davon ausgeschieden wird. Diesen Stoff nenne ich *Bilin*. Er macht die Hauptmasse von Thénard's Pikromel und Gmelin's Gallenzucker aus, dessen körnige Krystallisation von eingemengten Salzen herrührte.

Das Bilin krystallisirt nicht, im reinen Zustande trocknet es zu einer durchsichtigen farblosen Masse ein. Gewöhnlich bekommt man es gelblich, was jedoch von einer fremden gefärbten Einmengung herrührt. An einer warmen Stelle stehen gelassen, zerspringt es nach allen Richtungen, und bis zu 120° C. erhitzt, verliert es Wasser unter Aufblähen und verwandelt sich in eine weisse poröse, leicht pulverisirbare Masse. In feuchter Luft nimmt es leicht das verlorne Wasser wieder auf, geht dabei zusammen und wird allmählig wieder durchsichtig. Es hat keinen Geruch; wird aber eine concentrirte Lösung davon in der

*) *Kongl. Vetenskaps Akademiens Handlingar. 1841. p. 1.*

Wärme abgedampft, so riecht es wie gekochter Leim. Es schmeckt scharf bitter, hinterlässt aber auf dem hintern Theile der Zunge einen süsslichen lakrizartigen Nachgeschmack. Dieser süssliche Nachgeschmack ist nicht immer gleich. Vielleicht ist er dem Bilin eigenthümlich, indessen kann er auch von einer andern, dem Bilin fremden Materie, nämlich von *Glycerin* herrühren. Die Galle enthält nämlich ölsaures, margarinsaures und stearinsaures Natron, also saponificirtes Fett, und ist das von diesem abgeschiedene Glycerin in der Galle enthalten, so muss es bei dem Bilin bleiben, aus dem es durch die zur Isolirung des Bilins angewandten Methoden nicht abgeschieden werden kann. Das Bilin enthält Stickstoff und giebt bei der trecknen Destillation Ammoniak. Es lässt sich an der Luft entzünden und verbrennt mit klarer russender Flamme und Hinterlassung einer porösen Kohle. In Wasser und in wasserfreiem Alkohol ist es nach allen Verhältnissen löslich, in Aether ist es unlöslich. Es reagirt weder alkalisch noch sauer, bildet aber sowohl mit Säuren als mit Basen leicht lösliche Verbindungen. Die letzteren werden durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Seine Verbindung mit Alkali kann durch eine concentrirte Lösung sowohl von kaustischem als von kohlensaurem Alkali vollkommen ausgefällt werden. Dieser Umstand kann benutzt werden, um es von den in der Galle aufgelösten Salzen zu befreien, die dabei in der Flüssigkeit zurückbleiben und durch wiederholte Ausfällungen vollkommen abgeschieden werden können.

Das Bilin hat eine grosse Neigung, Metamorphosen zu erleiden. Seine Lösung in Wasser kann nicht in der Wärme verdunstet werden, ohne dass es eine geringe Veränderung erleidet; es fängt dabei an, eine schwache Reaction auf freie Säure zu zeigen. Mineralsäuren und der in der Galle aufgelöste Schleim beschleunigen in der Wärme sehr bedeutend diese Veränderung. Durch die Einwirkung der Säuren entstehen in diesem Falle die Producte, wie sie von Demarçay angegeben worden sind. Das Bilin wird in zwei harzähnliche Säuren und in Taurin und Ammoniak verwandelt. Diese Säuren, die in ihren äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit einander haben, habe ich *Fellinsäure* und *Cholinsäure* genannt. In Wasser sind sie wenig oder nicht löslich; von Alkohol werden

sie nach allen Verhältnissen gelöst; in Aether ist die Fellinsäure sehr löslich, die Cholinsäure nur wenig löslich. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden bilden sie eigenthümliche Salze, von denen die mit den Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, den bittern Geschmack der Galle haben, in Auflösung wie Seife schäumen und nach dem Verdunsten in Form von extractähnlichen Massen zurückbleiben. Die Erd- und Metallsalze sind in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich. Zur Trennung dieser Säuren wendet man am besten den Umstand an, dass der fellinsaure Baryt in Alkohol leicht löslich, der cholinsaure Baryt aber darin fast unlöslich ist. Indem diese Säuren bei der Metamorphose des Bilins entstehen, vereinigen sie sich mit einer Portion Bilin in der Art, dass das Bilin dann in ihre Salze mit übergeht. Diese sauren Verbindungen nenne ich *Bilifellinsäure* und *Bilicholinsäure*. Sie sind in Wasser löslich, werden aber daraus gefällt, wenn eine gewisse Menge einer Mineralsäure zugemischt wird; giesst man diese ab und mischt reines Wasser hinzu, so lösen sie sich wieder auf. Aether zieht daraus eine gewisse Menge Fellinsäure aus. Wird die rückständige, an Bilin reichere Masse in Wasser gelöst und mit Bleioxyd übersättigt, so bildet sich basisches bilifellinsaures und bilicholinsaures Bleioxyd, die sich in Gestalt einer pflasterähnlichen Masse abscheiden, während der Ueberschuss von Bilin frei in der Flüssigkeit bleibt. Dasselbe findet statt, wenn die Lösung in einem gewissen Verhältnisse mit Schwefelsäure vermischt wird. Die Bilifellinsäure fällt dann nieder und das Bilin bleibt mit der überschüssigen Schwefelsäure aufgelöst, von der es mittelst der kohlensauren Salze von Bleioxyd, Kalk oder Baryterde befreit wird. Die neutralen Verbindungen der Bilifellinsäure und der Bilicholinsäure mit Salzbasen sind in Wasser und Alkohol löslich und haben den bittern Geschmack der Galle. Ihre Auflösung in Wasser schäumt beim Schütteln.

Das Gemenge dieser beiden bilinhaltigen Säuren macht Demarçay's Choleïnsäure und die Hauptmasse in Thénard's Gallenharz aus.

Werden diese Säuren eine Zeit lang mit Salzsäure gekocht, so gehen sie in eine indifferente isomerische Modification über, unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol,

selbst in der Siedehitze, aus welchem letztern sie sich in Gestalt einer weissen pulverförmigen Substanz absetzen, die mit Salzbasen nicht verbindbar und in Kalihydrat nicht löslich ist. Ich habe sie *Dyslysin* genannt. Sie lassen sich aber in ihren frühern Zustand zurückführen, wenn sie mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt werden. Bei der Analyse der Galle erhält man sie zuweilen in einem andern indifferenten Zustande; sie sind dann leicht löslich in Alkohol, lassen sich aber nicht mit Alkali vereinigen, so lange dieses in Wasser gelöst ist, sondern nur dann, wenn man sie mit in Alkohol gelöstem Kalihydrat so lange digerirt, bis der meiste Alkohol verdunstet ist. Bilin im reinen Zustande wird nur unbedeutend beim Kochen mit Kalihydrat verändert; ich vermochte nicht, dasselbe auf diese Weise in Cholsäure zu verwandeln.

Ein anderer, nicht minder merkwürdiger Bestandtheil der Galle ist die Substanz, welche ihr die bräunlich-gelbe Farbe ertheilt und deren Reaction mit Salpetersäure so charakteristisch ist. Wird eine Flüssigkeit, worin sich diese Substanz aufgelöst befindet, mit Salpetersäure in allmählig zugesetzten Antheilen vermischt, so nimmt die Flüssigkeit zuerst eine bläuliche Farbe an, dann wird sie grün, hierauf violett, roth und zuletzt gelb oder gelbbraun. Diese Reaction kann in der Galle hervorgebracht werden, allein bei ihrer Analyse lässt sich keine besondere Substanz abscheiden, welche diese Reaction giebt, da der Körper bei den analytischen Processen metamorphosirt wird. Gleichwohl findet man ihn zuweilen in Gestalt eines gelben Pulvers in der Galle aufgeschlämmt, oder er hat sich in der Gallenblase angesammelt und hat eine Concretion oder einen sogenannten Gallenstein gebildet, der dann mit Salpetersäure die erwähnte specifische Reaction hervorbringt. Hierdurch war es möglich, die Eigenschaften dieser Substanz in isolirter Form kennen zu lernen. Ich schlage dafür den Namen *Cholepyrrhin* vor.

Dasselbe ist ein in den meisten Flüssigkeiten wenig löslicher Körper von schön rothgelber Farbe, die besonders beim Zerreiben zum Vorschein kommt. Es ist geschmack- und geruchlos, es enthält Stickstoff in seiner Zusammensetzung und giebt bei der trocknen Destillation Ammoniak. Wasser wird dadurch blassgelb gefärbt, indem es höchst wenig davon auflöst; Alkohol löst etwas mehr, jedoch immer nur sehr unbedeutend.

Am besten löst es sich in einer Lauge von kaustischem Kali oder Natron. Ammoniak wirkt wenig darauf. In dieser Auflösung absorbirt es Sauerstoff aus der Luft, wobei die gelbe Flüssigkeit allmählig grün wird. Von Säuren wird es aus dieser Lösung, gleich viel, ob sie noch gelb oder schon grün war, in grünen Flocken gefällt, welche alle Eigenschaften vom Blattgrün oder Chlorophyll haben. Ich habe es in diesem Zustande *Biliverdin* genannt. Es ist nun kein Cholepyrrhin mehr, sondern ein Veränderungsproduct davon. Natürlicher Weise ist das Biliverdin nicht das einzige Product dieser Metamorphose, aber die übrigen sind noch nicht bekannt. In der Galle wird es im Entstehungszustande in dem alkalischen Bilinkali aufgelöst, und wird es in grösserer Menge abgesondert, als dem Lösungsvermögen der Galle entspricht, so wird diese dadurch trübe und es sammelt sich zuletzt zu einer einzigen Masse an, unterscheidbar von aus anderen Materien gebildeten Gallensteinen durch die schöne rothgelbe Farbe, die es beim Zerreiben annimmt. Wenn Galle allmählig grün wird, so beruht diess auf der Metamorphose des Cholepyrrhins und der Bildung von Biliverdin. Diese Metamorphose geht zuweilen schon in dem thierischen Körper vor sich, und bei gewissen Thieren ist die Galle stets grün, wenn sie aus der Gallenblase entleert wird.

Der Schleim ist ein dritter Bestandtheil der Galle, welcher in physiologischer Hinsicht besondere Aufmerksamkeit verdient. Er wird wahrscheinlich erst nach der Absonderung der Galle derselben aus den Gallengängen und der Gallenblase beigemischt. Ein Theil des Schleimes ist in der Galle nur aufgequollen enthalten, erfüllt sie aber so ganz, dass sie fadenziehend fliesst und dass der obere Theil eines solchen Fadens, der sich im Fliessen getrennt hat, sich auf sich zurückzieht. Dieser Theil des Schleimes kann jedoch durch Seihen abgeschieden werden und bleibt auf dem Seihtuche zurück. Die geseihte Galle fliesst nicht mehr fadenziehend, enthält aber eine Portion Schleim aufgelöst, der auf zweierlei Weise abzuscheiden ist. Wird die Galle mit einem gleichen Volumen Alkohol von 0,84 vermischt, so scheidet sich der Schleim aus und kann abfiltrirt werden, ohne dass sonst die Zusammensetzung der Galle gestört wird. Auch kann man den Schleim mittelst einiger Tropfen einer freien Säure, selbst Essigsäure, ausfällen; allein dann sättigt die Säure

[illegible] das Alkali im Bilinkali und fällt dann den Schleim in einer unlöslichen Verbindung mit der Säure, aus der er nachher durch eine genau getroffene Menge kohlensauren Alkali's mit seinen Eigenschaften als Schleim wieder hergestellt werden kann. Die Gegenwart desselben in der Galle veranlasst eine beständig fortfahrende Metamorphose, die fast ganz gehemmt wird, sobald der Schleim mittelst Alkohols abgeschieden ist. Die Farbe der Galle wird dunkler und immer grüner, sie nimmt einen stärkern und widrigern Geruch an, beginnt, weisse Dämpfe an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure benetzten Glasstab zu geben, riecht nachher deutlich ammoniakalisch, und wird sie jetzt mit einer Säure vermischt, so erhält man einen pflasterähnlichen, in reinem Wasser unlöslichen Niederschlag und es bleibt wenig oder kein freies Bilin in der gefällten Flüssigkeit, die dagegen Taurin und Ammoniaksalze aufgelöst enthält. — Auch wenn frische, aber schleimhaltige Galle zur Extractconsistenz abgedampft wird, fährt darin die Metamorphose des Bilins fort. Eine solche Galle enthält nach meinen Versuchen keinen freies Bilin; es treten darin, ausser Taurin und Ammoniak, Cholsäure und Bilicholsäure, Bilifellin- und Bilicholinsäure und zwei neue harzartige Säuren auf, die ich unter den Namen *Fellansäure* und *Cholansäure* beschrieben habe. Im Allgemeinen ist die Cholsäure der reichlichste unter ihren Bestandtheilen.

Diese drei Körper, Bilin, Cholepyrrhin und Schleim, halte ich für die in physiologischer Hinsicht merkwürdigsten Bestandtheile der Galle. Uebrigens habe ich darin nach Abscheidung des Biliverdins noch einen andern gelben färbenden Stoff gefunden, den ich *Bilifulvin* genannt habe. Er ist ein Doppelsalz von Kalk und Natron mit einer organischen stickstoffhaltigen Säure, der ich den Namen *Bilifulvinsäure* gegeben habe. Im isolirten Zustande ist sie sowohl in Wasser als in Alkohol unlöslich und scheidet sich in blassgelben Flocken ab, wenn sie aus der Auflösung des Salzes in Wasser durch eine stärkere Säure gefällt wird. Ob übrigens jenes Salz ursprünglich ein Bestandtheil der Galle oder ein Product der Metamorphose ist, lässt sich nicht entscheiden.

Als übrige Bestandtheile der Galle habe ich gefunden:

Extractähnliche Stoffe, löslich theils in wasserhaltigem Al-

kohol und in Wasser, theils nur in Wasser; identisch, so viel sich aus ihren allgemeinen Eigenschaften beurtheilen lässt, mit den entsprechenden Materien im Blute, jedoch von dunklerer gelber Farbe, herrührend von Bilifulvin, von dem sie wohl schwerlich vollständig zu befreien sind;

Cholesterin, welches sich am besten zeigt, wenn schleimfreie Galle einige Stunden lang mit einer Zumischung von etwas verdünnter Schwefelsäure digerirt wird, wobei das Cholesterin in dem Maasse, als das Bilin zerstört wird, sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit erhebt und nach dem Erkalten abgenommen werden kann;

ölsaures, margarinsaures und stearinsaures Natron, nebst etwas unverseiftem Fett, woraus ich kein Serolin abzuscheiden vermochte;

Chlornatrium, schwefelsaures, phosphorsaures und milchsaures Natron und phosphorsauren Kalk.

Es geht aus dem Angeführten hervor, dass die ältere Vergleichung der Galle mit einer Seifenlösung nicht ganz unrichtig ist, in sofern darin wirklich eine kleine Menge Seife aufgelöst ist. Im Uebrigen aber ist es nicht möglich, mit voller Sicherheit zu entscheiden, wie eigentlich die Galle in ihrem ursprünglichen Zustande zusammengesetzt ist. Auch ist es nicht möglich, eine zuverlässige Angabe in Betreff der relativen Menge der Bestandtheile zu geben, da sie sich während der Analyse beständig verändert. Zudem hat man keine scharfen Scheidungsmethoden. Die oben mitgetheilten quantitativen Analysen sind nur als Approximationen zu betrachten, woraus man mit Wahrscheinlichkeit schliessen kann, dass Galle und Blut, wenigstens beim Ochsen, Flüssigkeiten von ziemlich gleicher Concentration sind.

Bei meinen Versuchen verlor filtrirte Ochsengalle, zur Trockne verdunstet und den Rückstand so lange bei 130° C. getrocknet, als er noch an Gewicht abnahm, 92,838 p.C. ihres Gewichtes an Wasser und hinterliess 7,162 p.C. fester Stoffe. Der Schleim, der aus einer Portion derselben Galle durch Fällung mit Alkohol erhalten war, betrug nach dem Trocknen 0,221 eines Procents vom Gewicht der filtrirten Galle und hinterliess nach dem Verbrennen und Einäschern 0,026 eines Procents vom Gewicht der Galle an phosphorsaurem Kalk (Knochenerde),

und eingemengten freien oder kohlensauren Kalk. Aus dem trocknen Rückstande der Galle zog Aether Cholesterin aus, welches jedoch nicht mehr als 0,0001 vom Gewicht der Galle ausmachte. Der in Alkohol unlösliche Theil vom Rückstande der Galle, die extractähnliche Materie mit schwefelsaurem und phosphorsaurem Alkali betrug 0,4834 eines Procents vom Gewicht der Galle. Nimmt man an, dass Chlornatrium, milchsaures Natron und die in Alkohol löslichen Extractivstoffe $1\frac{1}{2}$ p.C. betragen haben, was vielleicht zu hoch angeschlagen ist, so bleiben für Bilin und Cholepyrrhin, von denen jedoch das letztere nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, 5 p.C. vom Gewicht der Galle.

Gehen wir nun mit unseren Betrachtungen über die Galle auf das unzuverlässige Gebiet der Vermuthungen über, so kann man es sich als wahrscheinlich denken, dass die Galle in dem Augenblicke, wo sie zuerst abgesondert wird, Bilin und Cholepyrrhin ohne eins von deren Veränderungsproducten enthalte, und erst allmählig darin durch den katalytischen Einfluss des Gewebes der Gefässe und des Schleimes aufzutreten anfangen. Im vollkommen gesundem Zustande geht die Metamorphose im Körper selbst nicht weit, weil die Galle nur sehr kurze Zeit zurückgehalten wird, allein sie fährt nach der Entleerung fort und die Galle ist in einer beständig fortschreitenden Veränderung begriffen, unter Bildung von Taurin, Bilifellin- und Bilicholinsäure, Biliverdin u. s. w., wenigstens so lange der Schleim nicht abgeschieden ist. Aus diesem Grunde kann frische Galle von einem gesunden Ochsen in jedem beliebigen Verhältnisse mit Schwefelsäure, die mit ihrem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser verdünnt ist, vermischt werden, ohne dass innerhalb 24 Stunden etwas Anderes als der aufgelöste Schleim gefällt wird. Man sieht hieraus, dass die frische Galle so wenig Bilifellin- und Bilicholinsäure enthält, dass sie in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleiben können. Dagegen giebt frische Galle stets einen, wiewohl nicht sehr bedeutenden Niederschlag mit basischem essigsaurem Bleioxyd, der wohl zum Theil von anderen Materien gebildet wird, der aber durch seine Eigenschaft, zu einer pflasterähnlichen Masse zusammenzukleben, einen Gehalt an basischem bilifellinsaurem Bleioxyd zu erkennen giebt, woraus also folgen muss, dass die Metamorphose bereits

vor der Entleerung der Galle aus der Blase begonnen h
So weit bis jetzt analytische Untersuchungen über die
verschiedener Thierarten vorliegen, hat man Grund, anzu
men, dass die des Menschen und der Säugethiere von sin
gleicher Beschaffenheit mit der Ochsengalle sei. Thén
giebt zwar von der Schweinegalle an, dass sie kein Pik
enthalte, sondern nur Gallenharz, was mit anderen Worten h
dass sie kein freies Bilin enthalte, sondern nur Bilifellins
Bilicholinsäure. Es ist wohl möglich, dass bei gewissen
ren die Metamorphose in der Gallenblase weiter vorgesch
sei als bei anderen; aber noch wahrscheinlicher ist es, da
von Thénard untersuchte Galle bereits diesen Grad von
änderung erlitten hatte, ehe die Untersuchung damit vorge
men wurde. Gmelin fand in der Hundegalle bedeutend
niger Bilifellinsäure als in der Ochsengalle, d. h. die Meta
phose war darin weniger weit vorgeschritten.

Die Galle der Vögel fand Gmelin schon in der Ga
blase grün, und zwar in verschiedenen Abstufungen eines
nen Grüns. Sie war eine verdünntere Lösung als die der
gethiere; allein so weit sich aus seinen Untersuchunge
Gänse- und der Hühnergalle schliessen lässt, hat sie die
Zusammensetzung wie die der Säugethiere.

Die Galle der Fische zeigte bei Gmelin's Untersu
gen wesentliche Verschiedenheiten von der der Säuget
Die Galle verschiedener Cyprinusarten (*leuciscus, barbus
burgus*) hinterliess einen verworren krystallisirten Rück
worin Gmelin einen neuen krystallisirten Körper entd
der hier das Bilin vertritt. Dieser Körper verdient eine
sondern Namen, er könnte *Ichthyocholin* genannt werden
ist farblos, hat einen anfänglich süsslichen, hintennach aber
serst bittern Geschmack, krystallisirt leicht, ist in Wasser
Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich und scheint we
Stickstoff als das Bilin zu enthalten, da es bei der tro
Destillation nur geringe Anzeigen davon giebt. Wie das
wird es aus Wasser durch einen starken Zusatz von kausti
oder kohlensaurem Kali gefällt; aber es wird auch durch
Säuren gefällt, wiewohl es durch einen grössern Zusatz w
aufgelöst, durch Verdünnung wieder gefällt wird. Aus a
Lösung in Wasser wird es ausserdem durch Bleiessig ve

nch Zinn-, Quecksilber- und Silbersalze gefällt, daher es mit gen verbindbar zu sein scheint. Gmelin fand in der Asche r Fischgalle schwefelsaures Natron und schwefelsauren Kalk bst etwas phosphorsaurem Kalk, aber kein freies Alkali, auf elches auch nicht die frische Galle reagirte. Sie ist concenter als die der Säugethiere; er bekam 14,3 bis 19,3 p. C. ckstand beim Eintrocknen der Fischgalle. Galle von *Esox cius* und *Salmo fario* hinterliess einen Rückstand, der nicht ystallisirte. Es ist wahrscheinlich, dass derselbe sowohl Bin als Ichthyocholin enthielt, welches letztere durch den Bilinhalt zu krystallisiren verhindert wurde.

Die Galle der Amphibien ist wenig untersucht. Durch Reactionsversuche hat Gmelin nachgewiesen, dass die Galle von *Coluber natrix* und *Rana temporaria* Cholepyrrhin enthält. Ich be die Galle von *Python bivittatus* analysirt, die Bilin enthielt, aber keine Bilifellinsäure, Ichthyocholin und Cholepyrrhin mit den übrigen gewöhnlichen Bestandtheilen thierischer Flüssigkeiten. Das Ichthyocholin tritt also schon bei den Amphibien auf.

Die physiologische Bestimmung der Galle ist keineswegs leicht einzusehen. Nach älteren Versuchen und Ansichten glaubte man, sie mische sich in dem Duodenum dem Chymus bei, um rin eine Fällung zu bewirken, in der Art, dass das Gefällte e Faeces bilde und ausgeleert würde, das Ungefällte aber den hylus ausmache, der absorbirt würde. Allein diese einfache emische Ansicht hat durch spätere, genauer angestellte Untersuchungen keine Bestätigung erhalten. Man suchte nun die tgegengesetzte Ansicht geltend zu machen, dass nämlich die alle nur eine Excretion sei, die für den Verdauungsprocess ine weitere Bestimmung habe. Man verglich bei den verschiedenen Thierarten die Leber mit den Respirationsorganen d schloss aus dieser Vergleichung, dass die erstere um so hr ausgebildet sei, je kleiner die letzteren sind, und dass die r in den Lungen in geringerem Maasse stattfindende Ausscheidung von Kohlenstoff aus dem Blute durch eine reichlichere kohlenstoffhaltige Excretion, durch die Galle, ersetzt werde. Mehrere Physiologen haben versucht, an lebenden Thieren den gemeinschaftlichen Gallengang von der Leber und der Gallenblase

zu unterbinden. Brodie *) glaubte durch solche Versuche an Katzen gefunden zu haben, dass ohne Galle kein Chylus gebildet würde; allein der Chylificationsprocess kann leicht gestört werden durch viel geringere Einflüsse als die Aufschneidung des Leibes und die Unterbindung des Gallenganges. Tiedemann und Gmelin stellten ähnliche Versuche an Hunden an und fanden in den Contentis des Dünndarmes keine andere wesentliche Verschiedenheit von ihrer normalen Beschaffenheit als dass die Bestandtheile der Galle fehlten. Ich habe an mir selbst eine Erfahrung gemacht, die mit diesem letztern Resultate wohl übereinstimmt. In einem Alter von 18 Jahren wurde ich von einer Gelbsucht befallen, die kein anderes Leiden mit sich führte, als einen dumpfen Druck in der *regio hepatis*, und kaum Krankheit genannt werden konnte. Die Excremente gingen weiss ab, und nach Verlauf einer Woche fing die Haut an überall gelb zu werden, wodurch sich die Krankheit zuerst zu erkennen gab und die Anwendung von Mitteln veranlasst wurde, welche nach dem zwölften Tage die Krankheit hoben. Während dieser ganzen Zeit mangelte nicht die Esslust, und ich setzte meine gewöhnlichen Beschäftigungen in und ausser dem Hause fort, ohne das geringste Zeichen von Mattigkeit oder von Kräfteverlust, die sich doch als nothwendige Folge gezeigt haben müssten, wäre in diesen zwölf Tagen der Chylificationsprocess unterbrochen gewesen.

Zieht man dagegen den Umstand in Betracht, dass bei den meisten Thieren die Galle in den Anfang des Darmcanals ausgeleert und hier mit den aus dem Magen kommenden Nahrungsstoffen vermischt wird, und dass bei den Thieren mit Gallenblase sich die Entleerung derselben nur auf die Zeit der Verdauung beschränkt, so kann man bei der Ueberzeugung, welche das Studium der Physiologie uns giebt und beständig mehr befestigt, dass in dem wunderbaren Baue des thierischen Körpers nichts ohne seinen wohlberechneten Zweck da ist, mit voller Sicherheit annehmen, dass die Galle, wenn sie auch für die Chylification keine *conditio sine qua non* ist, doch von wesentlichem Einflusse auf die Vollkommenheit ihres Verlaufes seyn müsse.

Dass die Galle ausserdem ein Excernendum sei, ersieht man

---

*) *Journal of the Royal Institution of Great Britain.* [illegible]

darthut, dass die Excremente der Thiere nicht allein Producte der Metamorphose der Galle enthalten, sondern auch noch unzerstörte Galle, welche nicht bis zur vollständigen Metamorphose gelangt ist.

Endlich verdient noch die unter dem Namen *Bilis bubula spissata* als Arzneimittel angewandte eingedampfte Galle erwähnt zu werden. Es ist schon oben bemerkt, dass sie Galle von weit vorgeschrittener Metamorphose enthält. Man könnte diese Veränderung bedeutend verhindern, wenn man vor der Abdampfung den Schleim durch Vermischung mit einem gleichen Volumen Alkohol von 0,84 aus der Galle ausfällte, dieselbe filtrirte, den Alkohol wieder abdestillirte und die Galle dann im Wasserbade so weit abdampfte, dass sie nach dem Erkalten hart würde. Sie kann dann lange ohne Veränderung aufbewahrt werden.

XXVII.

Untersuchungen über die Fäulniss des Holzes.

Von

R. HERMANN.

Es giebt verschiedene Arten von Holzfäulniss. Eine Art von Fäulniss tritt ein unter beschränkter Beiwirkung von atmosphärischer Luft, namentlich in den Fällen, wo Holz lange Zeit hindurch von Wasser oder mächtigen Erdschichten bedeckt, verharrt. Hierbei verwandelt sich das Holz unter Verlust von Wasser, Kohlensäure und Sumpfgas in Torf und Braunkohle.

Eine andere Art von Fäulniss findet statt, wenn Holz unter freiem Zutritte von atmosphärischer Luft durch gleichzeitige Einwirkung einer angemessenen Temperatur und von Feuchtigkeit verfault. Es verwandelt sich hierbei in Humus, weshalb man diese Art von Fäulniss *Humusfäulniss* nennen könnte.

In nachstehendem Aufsatze werde ich mich ausschliesslich mit der Humusfäulniss beschäftigen.

Die Ansichten, die in Betreff der Theorie de Humusfäulniss bisher in der Wissenschaft Wurzel gefasst haben, stützen

sich besonders auf einige Versuche de Saussure's. Aus diesen ergab sich, dass feuchte Holzspäne in Berührung mit atmosphärischer Luft das Volumen derselben unverändert liessen, dabei aber einen Theil des Sauerstoffes der Luft absorbirten, und denselben durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzten. Das Holz hatte dabei sein Gewicht vermindert und sich in eine zerreibliche Masse umgewandelt, welche mehr Kohlenstoff enthielt als frisches Holz, woraus klar hervorging, dass das Holz bei seiner Fäulniss nicht allein einen Theil seines Kohlenstoffes als Kohlensäure, sondern auch einen noch grössern Theil seiner Elemente als Wasser verloren hatte.

Liebig drückt diese Verhältnisse durch folgende Formeln aus:

$C_{36}H_{44}O_{22}$ Eichenholz nach Gay-Lussac und Thénard,
$C_{35}H_{40}O_{20}$ Humus aus Eichenholz nach Mayer,
$C_{34}H_{36}O_{18}$ Humus aus Eichenholz nach Dr. Will.

Demnach würde also das Holz bei der Humusfäulniss auf jedes Atom Kohlenstoff, das als Kohlensäure weggeht, 2 Aeq. Wasserstoff verlieren, die sich auf Kosten des Sauerstoffes der Luft oxydirten.

Die Veränderungen, welche das Holz bei der Humusfäulniss erleidet, sind aber nicht so einfach, sondern im Gegentheil sehr verwickelt und schwierig zu entwirren. Es ist zwar unläugbar und leicht zu beweisen, dass bei der Fäulniss des Holzes Kohlensäure und Wasser aus der Mischung desselben austreten; dabei bleibt aber das Volumen der atmosphärischen Luft nicht unverändert, sondern wird je nach den verschiedenen Stadien, welche das Holz bei der Fäulniss durchläuft, bald vermehrt, bald vermindert. Auch hatte man bisher ganz übersehen,

1) dass bei der Fäulniss des Holzes nicht blos Sauerstoffgas, sondern auch *Stickgas* aus der Luft absorbirt werde;

2) dass dabei Ammoniak entstehe, und endlich

3) dass dabei nicht blos Humussäure, sondern auch Humusextract und Nitrolin gebildet werden.

Ad 1). Dass bei der Entstehung der Modersubstanzen Stickstoff aus der Luft aufgenommen werde, habe ich schon früher ausgesprochen. Mulder, dem der Stickstoffgehalt vieler dieser Substanzen ebenfalls nicht entgangen ist, glaubt, dass er von Ammoniak herrühre, das dieselben aus der Luft aufge-

nommen hätten. Um aber den Umstand zu erklären, dass die-r Ammoniakgehalt der Modersäuren weder durch Alkalien och durch Säuren entfernt werden könne, stellt Mulder die ypothese auf, dass die Modersubstanzen eine so grosse Anziehung zum Ammoniak besässen, dass ein gewisser Antheil sselben durch kein Mittel daraus entfernt werden könne.

Um meiner Ansicht, dass nämlich der Stickstoffgehalt der odersubstanzen nicht von einem unabscheidbaren Ammoniakhalt derselben, sondern von Stickstoff herrühre, den dieselben i ihrer Entstehung aus der atmosphärischen Luft aufnehmen, gen jeden Einwurf zu schützen, hielt ich es für nöthig, Beachtungen über die Veränderungen anzustellen, welche Holz seiner Fäulniss in der Mischung der damit in Verbindung setzten atmosphärischen Luft hervorbringt. Hier muss ich er schon vorläufig bemerken, dass diese Veränderungen verhieden ausfallen, je nachdem man frisches Holz oder faules olz mit der Luft in Berührung bringt. Den Grund dieser Erheinung werde ich später angeben.

Versuch über die Veränderungen, welche frisches Holz bei iner Fäulniss in der Mischung der atmosphärischen Luft hervorbringt.

Man wählte zu diesem Versuche ein Stück Holz aus, weles man aus einem Stück angefaulten Holzes auf die Weise sgeschnitten hatte, dass der grösste Theil der Probe noch s frischem Holze bestand und nur die äusseren Begrenzungen rfault waren.

28 Raumtheile dieses Holzes wurden, angefeuchtet, mit 262 aumtheilen atmosphärischer Luft über Quecksilber 16 Tage ng bei einer Temperatur von 19° R. in Berührung gelassen. ach Verlauf dieser Zeit entfernte man das Holz. Die rückändige Luft enthielt viel Kohlensäure; ihr Volumen war jeoch genau so gross als zuvor, nämlich 262 Raumtheile. Wenn an jedoch bedenkt, dass das Holz im befeuchteten Zustande it dieser Luft in Berührung gestanden hatte, so ist es unläugar, dass diese Feuchtigkeit eine gewisse Menge von Kohlenure verschluckt haben musste, die mit dem Holze entfernt orden war. Ich schätze das Volumen dieser Kohlensäure auf 2 Raumtheile. Jene rückständigen 262 Raumth. Luft zerfielen

bei der Analyse in 40 Raumth. Kohlensäure, 194 Raumth. Stickgas und 28 Raumth. Sauerstoffgas.

Da nun die ursprünglich angewandten 262 Raumth. atmosphärischer Luft bestanden aus 207 Raumth. Stickgas und 55 Raumth. Sauerstoffgas, da aber nach 10tägiger Berührung mit 28 Raumth. faulendem Holze nur noch übrig blieben 194 Raumth. Stickgas und 28 Raumth. Sauerstoffgas, so folgt, dass 207—194 = 13 Raumth. Stickgas und 55 — 28 = 27 Raumth. Sauerstoffgas von dem faulenden Holze assimilirt und dagegen durch 40 Raumth. plus denjenigen 13 Raumth., die mit der Feuchtigkeit des Holzes entfernt worden waren, mithin durch 53 Raumth. Kohlensäure ersetzt worden waren.

Bei der Fäulniss von frischem Holze werden also

1 Raumth. Stickgas und
2,0 — Sauerstoffgas

aus der Luft aufgenommen und durch 4 Raumth. Kohlensäure ersetzt.

b) Versuch über die Veränderungen, welche faules Holz in der Mischung der atmosphärischen Luft hervorbringt.

Wenn man mit atmosphärischer Luft nicht frisches, sondern vollständig verfaultes Holz, welches aber noch Nitrolin enthalten muss, in Berührung bringt, so erhält man folgende Resultate:

21 Raumth. faules Holz wurden mit 186,3 Raumth. atmosphärischer Luft 5 Tage lang bei einer Temperatur von 15½° R. in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit betrug das Volumen der rückständigen Luft nur noch 182 Raumth. Diese zerfielen in:

143,7 Raumth. Stickstoffgas,
11,3 — Sauerstoffgas und
27,0 — Kohlensäure

182,0 Raumth.

Obige 186,3 Raumth. atmosphärischer Luft bestanden dagegen aus:

147,2 Stickstoffgas,
39,1 Sauerstoffgas

186,3 Raumth.

Es waren mithin von dem faulen Holze assimilirt worden

147,2 — 143,7 = 3,5 Stickstoff und 39,1 — 11,3 = 27,8 Sauerstoff und ersetzt worden durch 27,0 Kohlensäure. Dabei habe ich zu bemerken, dass es bei diesem Versuche nicht nöthig war, die von der Feuchtigkeit des faulen Holzes absorbirte Kohlensäure in Berührung zu bringen, indem ich die Vorsicht gebraucht hatte, jene Feuchtigkeit zuvor längere Zeit mit dem faulen Holze in Berührung zu lassen, wobei sie sich also schon vor dem Versuche vollständig mit Kohlensäure gesättigt hatte.

Ad 2). Dass bei der Fäulniss des Holzes Ammoniak gebildet werde, schliesse ich aus dem Umstande, dass alles faule Holz und viele Arten von Torf, die ich in dieser Beziehung zu prüfen Gelegenheit hatte, Ammoniak enthielten. Man kann sich übrigens leicht von dem Ammoniakgehalt dieser Substanzen überzeugen, wenn man dieselben mit etwas Ätzlauge befeuchtet und dann einen in Salzsäure getauchten Glasstab in ihre Nähe bringt. Es entstehen dabei gewöhnlich weisse Nebel von Salmiak. Auch enthalten Quellwässer, welche mit moderhaltigen Erdschichten oder mit Torf in Berührung kamen, gewöhnlich Ammoniak. Die in dieser Beziehung reichste Quelle ist, so viel mir bekannt, die Moskau'sche Stahlquelle, welche aus einer moderhaltigen Erdschicht hervorquillt und in 16 Unzen $3\frac{1}{2}$ Gran kohlensaures Ammoniak enthält. Auch dürfte der so häufig bemerkte Ammoniakgehalt des destillirten Wassers denselben Ursprung haben.

Mulder ist der Meinung, dass die Modersubstanzen das mit ihnen verbundene Ammoniak aus der Luft angezogen haben. Da ich aber nachgewiesen habe, dass Holz bei seiner Fäulniss Stickstoffgas aus der atmosphärischen Luft aufnimmt und sich damit zu Nitrolin umbildet, so ist auch die Annahme gerechtfertigt, dass sich jenes Ammoniak bei der weiter fortschreitenden Fäulniss aus dem Nitrolin ganz eben so erzeugt, wie es sich bei der Fäulniss jeder andern stickstoffhaltigen organischen Substanz bildet. Bei der wichtigen Rolle, welche das Ammoniak bei der Vegetation spielt, ist es übrigens dem so weise eingerichteten Haushalte der Natur ganz angemessen, da Ammoniak reichlich entstehen zu lassen, wo es zur Erhaltung und Beförderung des Lebens von Pflanzen, und durch diese auch von Thieren, so nothwendig ist; deshalb verband die Natur gleichzeitig Humusbildung mit Ammoniakerzeugung.

bei der Analyse in 40 Raumth. Kohl[illegible] und im Torfe ent-
gas und 28 Raumth. Sauerstoff [illegible] verschieden, je nachdem

Da nun die ursprün[illegible] ist, oder je nachdem
sphärischer Luft best[illegible] mit den Modersubstanzen
Raumth. Sauerstoffg[illegible] enthaltenen Basen ausge-
28 Raumth. faulend[illegible] Maximum fand ich im faulen Holze
Stickgas und 28 [illegible] Ammoniak.
= 13 Raumth. [illegible] an, dass faules Holz nur Humussäure
stoffgas von [illegible] schon bei Gelegenheit meiner Untersu-
40 Raumth. [illegible] nachgewiesen, dass sich darin drei
tigkeit de[illegible] Substanzen vorfinden, nämlich Nitrolin,
Raumth. [illegible] Humusextract. Ich habe hier nur in Be-
B[illegible] einige nachträgliche Bemerkungen zu machen.
[illegible] Zusammensetzung des Nitrolins zu:

Kohlenstoff	57,20
Wasserstoff	6,32
Stickstoff	12,20
Sauerstoff	24,28
	100,00.

[illegible] habe ich noch eine andere Art von Nitrolin ge-
[illegible] welche viel weniger Stickstoff enthält und welche die
[illegible] vorkommende Art ist. Dieses Nitrolin bestand aus:

Kohlenstoff	57,1
Wasserstoff	6,0
Stickstoff	4,0
Sauerstoff	32,9
	100,0.

Dieses letztere Nitrolin betrachte ich als zusammengesetzt aus:

		In 100 Th.
C_{38}	= 2422,4	57,01
H_{36}	= 249,6	5,87
N_2	= 177,0	4,16
O_{14}	= 1400,0	32,96
1 At. Nitrolin	= 4249,0	100,00.

Was die Zusammensetzung des faulen Holzes anlangt, so ist dieselbe sehr abweichend, je nachdem die Zersetzung desselben mehr oder weniger weit fortgeschritten ist.

Frisch verfaultes Holz fand ich zusammengesetzt aus:

Nitrolin	61,0
Holzhumussäure	21,0
Humusextract	17,5
Ammoniak	0,5
	100,0.

Faules Holz, in dem die Humusbildung weiter vorgeschritten war, bestand aus:

Nitrolin	18,875
Holzhumussäure	53,625
Humusextract	26,500
Ammoniak	1,000
	100,000.

Wir fanden also, dass sowohl die Zusammensetzung des frisch verfaulten Holzes als auch seine Reaction auf die Mischung der atmosphärischen Luft verschieden sei von der Zusammensetzung und von der Reaction von faulem Holze, in dem die Humusbildung weiter vorgeschritten war.

Ich schliesse aus diesen Thatsachen, dass bei der Fäulniss des Holzes zwei ganz verschiedene Processe unterschieden werden müssen, nämlich die Nitrolinbildung und die Holzhumusbildung, wobei ich unter Holzhumus den in Alkalien löslichen Theil des faulen Holzes verstehe.

Das Holz verwandelt sich bei seiner Fäulniss also zuerst in Nitrolin; später bildet sich aus dem Nitrolin Holzhumus.

Theorie der Nitrolinbildung.

Als Basis der Theorie der Nitrolinbildung benutze ich die Liebig'sche Formel für Holz $C_{36}H_{44}O_{22}$, die oben berechnete Formel für Nitrolin $C_{32}H_{36}O_{14}N_2$ und die Beobachtung, dass Holz bei der Nitrolinbildung 1 Raumth. Stickgas und 2 Raumth. Sauerstoffgas aus der Luft aufnimmt und dagegen 4 Raumth. Kohlensäure abgiebt.

Hiernach haben wir:

$$\text{Holz} = (C_{36}H_{44}O_{22}) + 4\,O + 2\,N = \begin{cases} 1(C_{32}H_{36}O_{14}N_2) = \text{Nitrolin}, \\ 4(C\;\;O_2) = \text{Kohlensäure}, \\ 4(H_2\;O) = \text{Wasser}. \end{cases}$$

Hiernach entstehen aus 1 At. Holz unter Aufnahme von 4 At. Sauerstoff und 2 At. Stickstoff: 1 At. Nitrolin, 4 At. Kohlensäure und 4 At. Wasser.

Theorie der Holzhumusbildung.

Den in Alkalien löslichen Theil des faulen Holzes, den Holzhumus, fanden wir nach der oben angegebenen Analyse zusammengesetzt aus:

a)	Holzhumussäure	21,0
	Humusextract	17,5
	Ammoniak	0,5
		39,0.
b)	Holzhumussäure	53,625
	Humusextract	26,500
	Ammoniak	1,000
		81,125.

100 Th. dieser beiden verschiedenen Arten von Holzhumus bestanden also aus:

Für *a*)	Holzhumussäure	53,84
	Humusextract	44,87
	Ammoniak	1,29
		100,00.
für *b*)	Holzhumussäure	66,10
	Humusextract	32,66
	Ammoniak	1,24
		100,00.

Man sieht also, dass bei der Fäulniss des Nitrolins Holzhumus von verschiedener Zusammensetzung entstehen kann. Suchen wir diese verschiedenen Mischungen durch Aequivalente auszudrücken, so erhalten wir:

Für *a*)		Für 100 Th. Ber.	Gef.
1 At. Holzhumussäure	= 9208,6	51,54	53,84
2 — Humusextract	= 8442,8	47,26	44,87
1 — Ammoniak	= 214,4	1,20	1,29
	17865,8	100,00	100,00

Für *b*)		Ber.	Gef.
1 At. Holzhumussäure	= 9208,6	67,4	66,10
1 — Humusextract	= 4221,4	31,1	32,66
1 — Ammoniak	= 214,4	1,5	1,24
	13644,4	100,0	100,00

Das Nitrolin erzeugt also bei seiner Fäulniss entweder

gleiche Atome Holzhumussäure und Humusextract, oder 1 At. Holzhumussäure und 2 At. Humusextract.

Unterwerfen wir die Holzhumusbildung nach diesen zwei Proportionen der Berechnung, so erhalten wir für *a*:

$$\begin{matrix}\text{Nitrolin} \\ 5(C_{32}H_{36}O_{14}N_2) \\ +58O+3N=\end{matrix}\left\{\begin{array}{ll} 1(C_{70}H_{70}O_{28}N_7) & =\text{Holzhumussäure,} \\ 2(C_{32}H_{32}O_{14}N_2) & =\text{Humusextract,} \\ 1(\quad H_6 \quad N_2) & =\text{Ammoniak,} \\ 26(C \quad O_2 \quad) & =\text{Kohlensäure,} \\ 20(\quad H_2\,O \quad) & =\text{Wasser,} \end{array}\right.$$

und für *b*:

$$\begin{matrix}4(C_{32}H_{36}O_{14}N_2) \\ +56O+3N=\end{matrix}\left\{\begin{array}{ll} 1(C_{70}H_{70}O_{28}N_7) & =\text{Holzhumussäure,} \\ 1(C_{32}H_{32}O_{14}N_2) & =\text{Humusextract,} \\ 1(\quad H_6 \quad N_2) & =\text{Ammoniak,} \\ 26(C \quad O_2 \quad) & =\text{Kohlensäure,} \\ 18(\quad H_2\,O \quad) & =\text{Wasser.} \end{array}\right.$$

Hiernach würden also bei der Humusbildung von dem Nitrolin 56 oder 58 Raumth. Sauerstoffgas und 3 Raumth. Stickgas absorbirt und dagegen 52 Raumth. Kohlensäure entwickelt werden. Nach dem eben angegebenen Versuche fanden wir, dass auf $3\frac{1}{2}$ Raumth. Stickgas 17,8 Raumth. Sauerstoffgas absorbirt und dagegen 27 Raumth. Kohlensäure entwickelt worden waren. Der Versuch gab also eine nahe doppelt so grosse Stickstoffabsorption, als die Rechnung nach vorstehenden Proportionen. Ich schliesse aus diesem Umstande, dass bei der Holzhumusbildung auf jedes Atom Holzhumussäure nicht blos 1 At., sondern 3 At. Ammoniak gebildet werden, wovon 1 At., mit der Holzhumussäure verbunden, im Humus bleibt, während 2 At. wegdunsten. Berechnen wir die Bildung des Holzhumus nach letzterer Annahme, so erhält man die nachstehenden Gleichungen, die so gut mit allen Beobachtungen übereinstimmen, als man nur von so verwickelten Untersuchungen erwarten kann.

Für *a*:

$$\begin{matrix}\text{Nitrolin} \\ 5(C_{32}H_{36}O_{14}N_2) \\ +52O+7N=\end{matrix}\left\{\begin{array}{ll} 1(C_{70}H_{70}O_{28}N_7) & =\text{Holzhumussäure,} \\ 2(C_{32}H_{32}O_{14}N_2) & =\text{Humusextract,} \\ 3(\quad H_6 \quad N_2) & =\text{Ammoniak,} \\ 26(C \quad O_2 \quad) & =\text{Kohlensäure,} \\ 14(\quad H_2\,O \quad) & =\text{Wasser.} \end{array}\right.$$

Fäulniss.

$$
\begin{array}{l}
\text{Nitrolin} \\
4(C_{32}H_{36}O_{14}N_2) \\
+50\,O+7N
\end{array}
=
\left\{
\begin{array}{l}
1(C_{70}H_{70}O_{28}N_7) = \text{Holzhumussäure}, \\
1(C_{32}H_{34}O_{14}N_2) = \text{Humusextract}, \\
3(H_6N_2) = \text{Ammoniak}, \\
26(CO_2) = \text{Kohlensäure}, \\
12(H_2O) = \text{Wasser}.
\end{array}
\right.
$$

Ueber den in der Ackererde enthaltenen Humus.

In Betreff der Zusammensetzung der Ackererde erinnere ich an meine Analysen des Tschornasems. Ich untersuchte damals eine russische Ackererde, die noch nie von der Pflugschar berührt worden war, und eine zweite Probe von Ackererde, die sich nicht weit von der ersteren entfernt vorfand, die aber durch häufige Cultur ohne dazwischen erfolgende Düngung schon merklich an Fruchtbarkeit verloren hatte. Ich werde die erste Sorte mit *A* und die zweite Sorte mit *B* bezeichnen. 100 Th. beider Arten bestanden aus:

	A.	*B.*
Sand, Thon und Phosphorsäure	89,[illegible]	91,36
Holzhumussäure	1,77	0,70
Humusextract	3,10	2,00
Torfsäure	1,77	[illegible]
Humusquellsäure, Torfquellsäure	2,12	1,67
Nitrolin, Humin, Pflanzenreste	1,60	[illegible]
	100,00	100,00.

Die darin enthaltenen, in Alkalien löslichen organischen Bestandtheile, oder der Ackerhumus, bestanden also in 100 Th. aus:

	A.	*B.*
Holzhumussäure	20,0	11,1
Humusextract	36,0	31,7
Torfsäure	20,0	33,3
Humusquellsäure, Torfquellsäure	24,0	23,9
	100,0	100,0.

Vergleichen wir nun die Mischung des Ackerhumus mit der Mischung des Holzhumus, so sehen wir deutlich, wie die Holzhumussäure nach und nach verschwindet und wie dagegen Torfsatzsäure und Quellsäuren auftreten. Diese Erscheinung erklärt sich, wenn man sich erinnert, dass die Holzhumussäure durch gleichzeitige Einwirkung von Basen und von Luft sich in Torfsatzsäure und in Humusquellsäure umwandelt, und dass sich die Torfsatzsäure unter denselben Einflüssen zu Torfquellsäure oxydirt. Die Formeln, nach denen diese Metamorphosen erfolgen, sind folgende:

Holzhumussäure
$$4(C_{70}H_{70}O_{38}N_7) + 9\,O + N = \begin{cases} 5(C_{12}H_{16}O_9N_2) = \text{Humusquellsäure}, \\ 11(C_{20}H_{24}O_9N_3) = \text{Torfsatzsäure}, \\ 39(\quad H_2O \quad) = \text{Wasser}, \end{cases}$$

und: Torfsatzsäure Torfquellsäure
$$(C_{20}H_{24}O_9N_3) + 12\,\dot{H} + 3\,O + N = 2(C_{10}H_{24}O_{12}N_2).$$

Hier hätte ich bloss nachzuweisen, dass die Umstände, unter denen diese Metamorphosen erfolgen, bei der Entstehung der Ackererde eintreten. — Die organischen Bestandtheile der Ackererde bilden sich vorzugsweise aus Pflanzenresten, mithin aus dem Hauptbestandtheile dieser Reste, dem Holze. — Das Holz verfault unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit und verwandelt sich dabei zu Nitrolin.

Unter fortdauernder Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft verwandelt sich das Nitrolin in Holzhumus, eine Verbindung von Holzhumussäure, Humusextract und Ammoniak.

Der Holzhumus hat seinen Zusammenhang verloren. Er bildet ein lockeres Pulver, welches sich mit Sand und Thon mischt und Gartenerde bildet.

Die Mineralien, aus denen der Sand besteht, namentlich der darin enthaltene Feldspath, verwittern, wobei Kali frei wird. Dieses und die in dem Thone enthaltenen Basen, namentlich Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd, wirken auf den Holzhumus und disponiren die darin enthaltene Holzhumussäure, sich durch Abgabe von Wasser in Torfsatzsäure und durch Aufnahme von noch mehr Stickstoff und von Sauerstoff aus der Luft in Humusquellsäure zu verwandeln.

Unter diesen fortdauernden Einflüssen oxydirt sich [illegible] auch noch die Torfsatzsäure und erzeugt Torfquellsäure.

So entstand aus Holzhumus Ackerhumus und eine Gartenerde, Ackererde. Bedenkt man jetzt noch, dass sich die Holzhumussäure sehr leicht, die Torfsatzsäure aber viel schwieriger oxydirt, dass die Modersäuren im Wasser sehr schwer löslich sind und mit den erdigen und metallischen Basen fast unlösliche Verbindungen erzeugen, dass dagegen das Humusextract und die Quellsäuren im Wasser leicht löslich sind und auch mit den genannten Basen viel leichter lösliche Verbindungen geben, so wird es klar, dass sich in einer Ackererde, die fortwährend cultivirt wird, ohne dass man ihre organischen Gemengtheile durch Düngung erneuert, Torfsatzsäure anhäufen wird, während sich das Humusextract und die Quellsäuren vermindern, weil sie vom Wasser gelöst und von den Pflanzen aufgesogen werden.

Diese Betrachtungen führen noch ausserdem zu dem Axiom, dass eine Ackererde um so fruchtbarer sein muss, je näher der in derselben enthaltene Humus dem Holzhumus steht, dass sie dagegen um so unfruchtbarer sein wird, je mehr in dem darin enthaltenen Humus die Torfsatzsäure überwiegt.

Ueber den in dem Torfe und den Braunkohlen enthaltenen Humus.

Die Hauptmasse des Torfes sowohl als der Braunkohlen ist in Alkalien unlöslich und besteht aus Moderkohle von verschiedener Zusammensetzung. Dieselbe entstand durch den Kohlenbildungsprocess, einer Metamorphose des Holzes unter Abschluss von Luft, wobei, ausser Kohlensäure, auch noch Sumpfgas entwickelt wird. Da aber auch bei dem Kohlenbildungsprocesse ein absoluter Ausschluss der atmosphärischen Luft nicht leicht stattfinden kann, so bildet sich gewöhnlich neben der Moderkohle sowohl bei der Torf- als bei der Braunkohlenbildung eine grössere oder geringere Menge von Humus, der aus denselben näheren Bestandtheilen zusammengesetzt ist wie der Holz- und der Ackerhumus.

Eine Art von Torf aus der Umgegend von Moskau bestand aus:

Moderkohle, Nitrolin, Pflanzenreste	77,50
Holzhumussäure	17,00
Humusextract	4,00
Ammoniak	0,25
Quellsäuren	Spuren
Asche	1,25
	100,00.

Eine andere Sorte enthielt:

Moderkohle, Pflanzenreste	80,0
Torfsatzsäure, Anitrosatzsäure	17,0
Torfquellsäure, Anitrokrensäure	1,0
Asche	2,0
	100,0.

Eine dritte Sorte von Torf enthielt, ausser der Moderkohle ıd den Pflanzenresten, einen Humus, der die Zusammensez-ıng des Ackerhumus hatte, d. h. der aus Holzhumussäure, ʼmusextract, Torfsatzsäure und Quellsäuren bestand.

Braunkohlen aus dem Gouvernement von Moskau enthiel-ı nur Spuren von Humus, der grösstentheils aus Torfsatz-ure bestand.

Der in Alkalien unlösliche Theil einer Moskau'schen Braun-ohle mit glänzendem Bruche bestand nach Abzug von $2\frac{1}{2}$ p.C. sche aus:

Kohlenstoff	62,8
Wasserstoff	4,9
Sauerstoff mit Spuren von Stickstoff	32,3
	100,0.

XXVIII.

Ueber die wie Kork auf Wasser schwimmenden Mauersteine der alten Griechen und Römer, deren Nutzen, leichte Nachbildung und reichlich vorhandenes Material in Deutschland und Berlin.

Von

EHRENBERG.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Es hat seit alten Zeiten als eine Wunderbarkeit Interesse erregt, dass es Steine giebt, welche schwimmen. Den Griechen und Römern waren die schwimmenden Steine schon sehr bekannt, da in ihren Ländern sich vulcanische Gegenden finden, welche Bimsstein in Menge lieferten, und die Kinder schon spielten wahrscheinlich mit den schwimmenden Steinen, wie man denn in den Bädern die feineren Sorten, besonders die von der Insel Sciros, zum Abreiben und Zartmachen der Oberhaut wohl sehr allgemein verwandte.

Ausser diesem Interesse der Sonderbarkeit, welches etwa dem der fliegenden Fische gleich kommt, erhielten aber schon frühzeitig die schwimmenden Steine noch ein besonderes, weit grösseres Interesse.

Der Historiker Posidonius und nach ihm Strabo berichten, dass es in Spanien eine thonartige Erde gebe, die man zum Poliren des Silbers brauche und aus der man dort Bausteine forme, welche auf dem Wasser schwimmen. Aehnliches geschehe auf einer Insel des tyrrhenischen Meeres und in Pitane Asiens.

Vitruvius Pollio, der römische Baumeister, hat sich über diese Steine als ein wegen seiner Leichtigkeit zum Bauen ganz besonders zu empfehlendes Material geäussert, und auch Plinius hat diese bimssteinartige, aber *formbare* Erde als eine Sache von grösster Nützlichkeit angepriesen.

Diese alten Nachrichten sind Jahrtausende lang ohne andere als die sehr locale Anwendung geblieben, weil das Material sonst nicht zu haben war.

Im Jahre 1791, also nach 1700 Jahren erst, hat ein Italiener, Giovane Fabroni, eine Erneuerung und Erweiterung

der Kenntnisse dieser Art dadurch herbeigeführt, dass er Versuche zum Formen von Bausteinen mit einer als Bergmehl bezeichneten Kieselerde machte, die sich bei Santaflora in Toscana findet, und es gelang ihm wirklich, so leichte Ziegelsteine daraus zu bereiten, dass sie auf Wasser schwammen. Sie verbanden sich dabei gut mit Mörtel und widerstanden der Erweichung durch Wasser vollständig. Diese Steine waren so schlechte Wärmeleiter, dass man ein Ende derselben in der Hand halten konnte, während das andere rothglühend war. Er machte ferner auf einem alten Fahrzeuge das Experiment, eine viereckige Kammer aus solchen Steinen zu wölben und mit Schiesspulver anzufüllen. Das mit Holz bedeckte Schiff brannte ganz ab, und als der Boden der Pulverkammer weggebrannt war, versank es ohne Entzündung des Pulvers. Seine Abhandlung: *Di una singolarissima specie di mattoni* wurde in der Academie zu Florenz vorgetragen und dann in mehrere technische Journale und Einzelwerke in Italien aufgenommen.

In jener Zeit hatte auch Herr Faujas bei Coiron in Frankreich unfern der Rhone eine eigenthümliche Erdart bemerkt, und Fabroni fand bei seiner Anwesenheit in Paris, dass sie ganz die gleichen Charaktere des von ihm in Italien zu den leichten Steinen benutzten Bergmehles habe. Deshalb veranlasste der Kriegsminister Hrn. Faujas zu einer wiederholten speciellen Untersuchung jener Erde und ihrer Localität. Die damaligen anderen Kriegsoperationen oder die geringe Ergiebigkeit an Material haben aber, wie es scheint, die weitere Benutzung unterbrochen.

Im Jahre 1832 machte der Comte Français de Nantes, Pair von Frankreich, durch das *Journal des connaissances utiles* seine Landsleute mit jener Entdeckung des Fabroni von Neuem bekannt und forderte sie zu deren Bestätigung und Benutzung in Frankreich auf: *Il est fort a souhaiter que l'on cherche et que l'on découvre en France cette substance blanche et pulvérulente commune en Toscane et connue sous le nom de Farine fossile. Avec cette poussière on fabrique des tuiles inaltérables et éternelles qui surnagent sur l'eau et je puis en montrer quelque unes, qui furent faites il y a deux mille ans.*

Hierauf hat der sehr rühmlich bekannte Director der Bergwerksangelegenheiten von Pont-Gibaud, Hr. Fournet in Lyon,

1839 einen Aufsatz drucken lassen: *Notice sur la silice gélatineuse de Ceyssat, près de Pont-Gibaud département du Puy de Dome, et sur son emploi dans les arts*, worin derselbe die Gleichheit auch dieser Erde mit der italiänischen anzeigt und die von Hrn. Fabroni angegebenen Eigenschaften so wie ihre technische Nützlichkeit und Wichtigkeit bestätigt.

Hr. Fournet fand, dass aus dieser Erde bereitete gebrannte Steine sich mit dem Messer leicht schneiden lassen, leicht Sculptur aufnehmen zu Abgüssen von Metall und den Abguss leicht loslassen, weshalb er sie für viel vortheilhafter hält als Sepien-Schulpen, indem man sie beliebig gross formen könne. Ferner empfiehlt er diese Kieselerde für Glashütten als Holz sparend gegen den Sand, so wie zu porösen Abkühlungsgefässen für heisse Länder, da man sie durch Ausglühen leicht reinigen könne. Mit Talg oder Wachs überzogen, schwammen diese Steine auf Wasser. Ferner sagt er: „Man sieht leicht den Nutzen ein, welchen eine so leichte Substanz für die Marine haben muss. Die Pulverkammer, die Küche, die Herde der Dampfmaschinen, die Orte, wo Spirituosen aufbewahrt, und die, wo leicht glühende Kugeln eingeschossen werden, lassen sich dadurch sicher machen. Eben so ist sie wichtig für die Gewölbe der Schmelzöfen und alle Oefen, wo man die Hitze zu hohen Temperaturen concentriren will, weil sie nicht schmilzt und sich wenig zusammenzieht.

Später hat der Graf Montlosier auch auf seiner Domaine von Randamme dergleichen Erde gefunden, und Hr. Leopoldo Pelli-Fabroni in Florenz hat 1838 von Neuem die Aufmerksamkeit auf die Anwendung solcher Steine gegen Feuersgefahr hingelenkt. Uebrigens ist die Anwendung desselben Materials in Griechenland wohl auch schon lange in Gebrauch, da ein solches Bergmehl aus Zante in des verstorbenen Chemikers Klaproth's, dem königl. Mineraliencabinete einverleibter Sammlung mit der Etikette *Πλοκαφουρνο* liegt, welches griechische Wort offenbar „*Ofenmörtel*“ bezeichnet.

Man hielt diese Erdarten allgemein für unorganisch und ihr Auffinden für ein zufälliges Glück, weshalb denn ihre technische Benutzung sich wenig verbreiten konnte.

Die am meisten gerühmten jener verschiedenen Erdarten Italiens, Frankreichs und Griechenlands hat nun Hr. Ehren-

berg seit einer Reihe von Jahren untersucht und er hat der Academie auch seit 1836 schon mitgetheilt, dass die Erden von Santafiora, Ceyssat (nicht Ceypah) und Zante ihre Eigenthümlichkeit dem Umstande verdanken, dass sie Zusammenhäufungen unsichtbar kleiner Kieselschalen von Infusorien sind.

Die neueren Fortschritte in der Kenntniss des Einflusses der unsichtbaren kleinen Thiere haben seine Aufmerksamkeit nun auch auf die technische Anwendbarkeit derselben gelenkt, und da von vielen Seiten und auch von ganz praktischen Männern, wozu man doch den Vitruvius Pollio, römischen Baumeister des Kaisers Augustus, sowohl als den Bergwerksdirector Hrn. Fournet in Lyon zählen muss, die Nützlichkeit des Infusorienthons (γῆ ἀργιλώδης) für vielerlei technische Zwecke hervorgehoben worden ist, so scheint es dem Verf. zweckmässig, in wissenschaftlicher Form auf die nahe Gelegenheit aufmerksam zu machen, welche man in der hiesigen Hauptstadt sowohl als wahrscheinlich im ganzen Spree- und Havelthale, ja wohl in allen unteren Flussgebieten und Küstenniederungen Deutschlands, wie aller Länder, hat, diese Nützlichkeit zu prüfen und anzuwenden.

Das unter den Häusern Berlins am Spreeufer liegende, zuweilen sehr mächtige Infusorienlager ist da, wo es frisch gegraben silbergrau, trocken pfeifenthonartig weiss aussieht, von ganz derselben Beschaffenheit wie das italiänische und das französische, aber bedeutend mächtiger und ausgedehnter als jene. Durch die Gefälligkeit des Hrn. Geh. Bergrathes Frick, Directors der königl. Porcellanfabrik, hat der Verf. einige Mauersteine anfertigen zu lassen Gelegenheit gehabt, von denen er der Academie einige Proben vorlegte. Ein gewöhnlicher Mauerstein wiegt 7—8 Pfd. und darüber. Ein fast eben so grosser von dem Berliner Infusorienthon wiegt weniger als 2 Pfund. Mit Wachs überzogene Stücke schwimmen wie Kork auf dem Wasser. Das stärkste Porcellanofenfeuer schmelzt sie nicht und verkürzt sie wenig. Durch Zusatz von etwas Thon oder Lehm wird die Festigkeit den gewöhnlichen Mauersteinen gleich, wohl sogar besser, aber die Schwere nicht bis zur Hälfte erhöht.

Die übrigen Benutzungen zum Poliren, zum Formen, zum Ausfüttern aller Feuerstellen, besonders derer, welche starke Hitzegrade zu erleiden haben, zu Brandmauern der Häuser,

zum Bauen von steinernen Behältern oder Unterlagen auf Schiffen reihen sich an jene des Wölbens und der gewichtloser zu haltenden inneren Bedeckungen an und werden, wie der Verf. glaubt, in neuer Zeit wie in der alten, mannigfachen Nutzen auch in Deutschland, Schweden, Finland und Nordamerika gewähren, sobald die Anwendung mit der gehörigen Umsicht vorgenommen wird.

Mögen diese wissenschaftlichen Studien, so schliesst er, auch ausser ihrem nächsten Kreise einige Früchte tragen.

XXIX.
Ueber den Granit des Riesengebirges.

Von

G. ROSE.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Der herrschende Granit des Riesengebirges, den v. Raumer in seinem bekannten Werke über Schlesien *Centralgranit* nennt, besteht aus einem Gemenge von Feldspath, Oligoklas, Quarz und Glimmer.

Der *Feldspath* ist gewöhnlich fleischroth bis bräunlich-roth, an den Kanten durchscheinend und auf den Spaltungsflächen stark glänzend von Perlmutterglanz. Er findet sich in einzelnen, mehr oder weniger ausgebildeten einfachen oder Zwillingskrystallen zwischen den übrigen Gemengtheilen; die Krystalle sind gewöhnlich äusserlich unregelmässig begrenzt, zuweilen aber, wenn das Gemenge der anderen Gemengtheile klein und fein ist, sehr regelmässig und glattflächig, wie z. B. am Scholzenberg bei Warmbrunn und am Cavalierberge bei Hirschberg. Die Grösse der Krystalle ist wohl im Allgemeinen verschieden, am häufigsten beträgt sie etwa 1 Zoll, doch finden sich auch Krystalle von 2 — 3 Zoll Grösse (Schreibershau, Agnetendorf, Seydorf); eben so kommen sie auch kleiner vor.

Der *Oligoklas* ist schneeweiss, gelblich- oder grünlichweiss und gewöhnlich weniger durchscheinend und glänzend als der Feldspath. Er findet sich meistens in tafelförmigen Körnern und unausgebildeten Krystallen, zuweilen aber auch in

ziemlich glattflächigen Krystallen, wie in dem Granite vom Scholzenberg. Die Körner und Krystalle sind in der Regel kleiner als die des Feldspaths; fast stets sind sie aber regelmässige Verwachsungen von mehr als 2 Individuen und erscheinen daher immer auf der deutlichsten Spaltungsfläche auf die bekannte Weise gestreift. Nicht selten ist auch der Oligoklas mit dem Feldspath regelmässig verwachsen und umgiebt dann stets denselben in einer mehr oder weniger dicken Hülle *).

Der *Quarz* ist graulich-weiss bis rauchgrau, mehr oder weniger durchscheinend und findet sich in Körnern von verschiedener Grösse, seltener in kleinen, an den Kanten etwas abgerundeten Krystallen.

Der *Glimmer* findet sich in rundlichen Blättchen oder regelmässigen sechsseitigen Tafeln von $1/2$—2 Linien Grösse und ist von dunkel grünlich-schwarzer, in dünne Blättchen gespalten, von lauchgrüner Farbe. Er liegt am häufigsten einzeln zwischen dem Gemenge der übrigen Gemengtheile, seltener in kleinen zusammengehäuften Partien; er ist sehr wahrscheinlich einaxig.

An zufälligen Gemengtheilen ist dieser Granit sehr arm, nur zuweilen finden sich kleine schwarze Krystalle von *Hornblende* (Schreibershau, Seydorf), noch seltener kleine braune Krystalle von *Titanit* (Warmbrunn) und kleine faserige Partien von *Pistazit* (Warmbrunn).

Dadurch, dass der Feldspath an Grösse fast stets die anderen Gemengtheile übertrifft und einzeln zwischen diesen liegt, erhält der Granit des Riesengebirges eine *porphyrartige Structur*, worin er mit den Graniten von Elnbogen und Carlsbad, vom Fichtelgebirge und von Mehlis im Thüringer Walde übereinstimmt **). Die Feldspathkrystalle liegen auf diese Weise

---

*) Dass der hier angeführte Gemengtheil Oligoklas sei, hat der Verf. zwar noch durch keine Analyse bewiesen, doch ergiebt sich diess schon hinreichend aus den von ihm angestellten Versuchen, indem er fand, dass dieser Gemengtheil im Vergleich mit dem Albit, mit welchem man ihn allein verwechseln könnte, eine grössere Schmelzbarkeit und ein grösseres spec. Gewicht, nämlich 2,682, habe und eine bedeutend grössere Menge Kalkerde enthalte.

**) Die ebenfalls, wie der Granit des Riesengebirges, Oligoklas enthalten.

in einem mehr oder weniger körnigen Gemenge der übrigen Gemengtheile, welches nun die Grundmasse bildet und zuweilen selbst noch ausgezeichnet grobkörnig ist, wie in den Graniten von Warmbrunn, Fischbach und Alt-Paulsdorf bei Reichenberg, in welchem Falle aber in der Regel noch der Feldspath den einzelnen Körnern der Grundmasse an Grösse überlegen ist. Seltener ist der Unterschied in der Grösse der einzelnen Gemengtheile weniger auffallend, so dass die Structur sich mehr der gemein-körnigen nähert, wie am Zackelfall, den Schneegruben u. s. w., aber auch bei diesen ist der Unterschied nur weniger gross; genau genommen, findet er, wenn auch in geringem Maasse, immer statt.

Wo die Grundmasse feinkörniger wird, was jedoch nur so weit geht, dass die Körner dem Auge ganz unkenntlich werden, sind es in diesem Falle gewöhnlich auch nur die 3 Gemengtheile, die sich in der Grundmasse finden, doch scheint zuweilen auch schon wirklich Feldspath darin vorzukommen, was aus der röthlichen Farbe, die die feinkörnige Grundmasse öfters hat (Hampelbaude), anzunehmen ist, und eben so finden sich in dieser Grundmasse nicht blos Feldspathkrystalle eingewachsen, sondern es kommen auch einzelne Oligoklas- und Quarzkrystalle und selbst Glimmertafeln darin vor, die aber, auch die ersteren, doch immer an Grösse den eingewachsenen Feldspathkrystallen nachstehen. Granitabänderungen mit feinkörniger Grundmasse kommen sehr ausgezeichnet auf der östlichen Seite des Granitgebirges vor (am Scholzenberge bei Herischdorf, am Cavalierberge, besonders aber an der Hampelbaude und im Mälzergrunde). Je feinkörniger die Grundmasse ist, desto glatter ist die Oberfläche der eingewachsenen Krystalle.

Was die *relative Menge der Gemengtheile* anbelangt, so übertrifft darin der Feldspath gewöhnlich bei weitem die übrigen Gemengtheile. Oligoklas und Quarz finden sich in geringerer und beide ungefähr in gleicher, Glimmer gewöhnlich in der geringsten Menge. Ein starkes Vorherrschen des Feldspaths findet besonders in den grobkörnigen Abänderungen statt, in denen die grossen Feldspathkrystalle oft so gedrängt liegen, dass sie sichtlich mehr Raum einnehmen als die übrigen Gemengtheile; in den Abänderungen mit feinkörniger Grundmasse findet diess meistens auch noch statt, doch kommen die Feld-

thkrystalle hier auch schon sparsamer vor, und zuweilen
ieinen wirklich die neben den Feldspathkrystallen vorkom-
nden Albitkrystalle die ersteren an Menge, wenigstens stel-
weise, zu übertreffen, wie z. B. an der Lomnitz bei Arns-
rf. Da in diesen feinkörnigen Abänderungen neben dem Feld-
th auch Albit-, Quarz- und Glimmerkrystalle in der Grund-
sse eingewachsen erscheinen, so tritt oft die letztere sehr
rück, so dass man sie leicht übersehen und, wegen der vie-
eingewachsenen Gemengtheile und ihrer meistens stattfin-
nden bedeutenden Grösse, diese Abänderungen mit den gross-
rnigen Abänderungen von Warmbrunn und von Alt-Paulsdorf
rwechseln kann. Die genannten Abänderungen kommen in-
ssen sehr häufig vor, und die Granite von Schreibershau,
gnetendorf, Seydorf und der Iserwiese sind alle von der Art.

Die Gemengtheile dieses Granits schliessen fest an einan-
r, ohne Drusen oder Höhlungen zu bilden, was eine sehr
merkenswerthe Eigenthümlichkeit dieses Granits ist. Nur in
iem Falle ist dem Verf. eine Ausnahme vorgekommen, näm-
h bei dem Granit vom Leopoldsbade bei Warmbrunn, wel-
er äusserst sparsam ganz kleine Drusen enthält, in welchen
iarz und Pistazit sich finden. Der letztere kommt nur in die-
n Drusen vor und ist daher, wie diese, sehr selten.

Der beschriebene Granit *) findet sich in einzelnen gros-
n sphäroidischen Massen, die eher Klüfte sind und durch an-
re sehr zerklüftete und bröckliche, ihrer Zusammensetzung
ch sonst ganz ähnliche Massen verbunden werden. Diese
rwittern leicht und die verwitterte Masse wird von den Tage-
ssern zwischen den festen Massen ausgewaschen, daher diese
der Oberfläche über einander stürzen und die Gipfel grös-
rer oder kleinerer Berge gewöhnlich aus lose über einander
genden Blöcken bestehen. Oefters sieht man aber auch, be-
nders bei freistehenden Felsen, eine parallelepipedische Ab-
nderung.

*) Hie und da, und stellenweise selbst ziemlich häufig, finden
h in diesem Granit, wie auch in anderen Granit-Abänderungen,
hr oder weniger grosse, sehr glimmerreiche Einschlüsse, die nach
er von dem Verf. schon anderwärts geäusserten Meinung veränderte
uchstücke der Gebirgsart sind, die der Granit bei seinem Empor-
igen durchbrochen hat.

Ausser dem beschriebenen Granite findet sich noch eine andere Abänderung, die sich von dem vorigen dadurch unterscheidet, dass Feldspath und Oligoklas schneeweiss, und der Glimmer wohl in dicken Blättchen schwarz, in dünnen schneeweiss erscheint. Der Verf. lässt es dahingestellt sein, ob diese Umstände eine wesentliche Verschiedenheit begründen; die angegebene Abänderung hält sich indessen bestimmt geschieden von der andern und findet sich zwar viel seltener, aber sehr ausgezeichnet grobkörnig porphyrartig, wie unter andern am Prudelberge bei Stonsdorf.

Betrachtet man aber auch diesen zuletzt beschriebenen Granit als keine besondere Abänderung, so findet sich ausser ihm am Riesengebirge doch noch ein *anderer Granit*, der sowohl durch mineralogische Beschaffenheit als auch durch Structur und Lagerungsverhältnisse ausgezeichnet ist. Dieser Granit enthält nämlich ausser Feldspath, Quarz und Glimmer wahrscheinlich gar keinen Oligoklas, sondern statt dessen Albit; er ist ferner gewöhnlich klein- und fein- und immer gemein körnig und durchsetzt gangförmig den herrschenden porphyrartigen Granit, ist also neuer als dieser. Der Feldspath ist häufig ganz weiss und wie der Albit gefärbt und bei der Feinkörnigkeit des Gemenges daher schwer zu unterscheiden; in anderen Fällen ist aber auch hier der Feldspath fleischroth und der Albit dann gewöhnlich gelblich-weiss, der Quarz gewöhnlich graulich-weiss, der Glimmer schwarz und, in dünnen Blättchen gegen das Licht gehalten, olivengrün. Glimmer ist bei diesem Granit immer nur in geringer Menge enthalten und fehlt oft ganz, Albit scheint auch nicht selten zu fehlen, in welchem Falle dann Feldspath und Quarz die einzigen Gemengtheile bilden; diess scheint besonders da der Fall zu sein, wo dieser Granit nur in kleinen Gängen in die beiden ersten Arten hineinsetzt; da aber der Feldspath in diesem Falle stets weiss und das Gemenge fein ist, kann diess oft schwer ausgemacht und erst durch eine chemische Analyse unterschieden werden.

Dieser feinkörnige Granit bildet in einigen Fällen Gänge von nur geringer Mächtigkeit, in anderen Fällen von bedeutender, wohl 2—300 Fuss Mächtigkeit. Manche Kuppen und Rücken ziemlich hoher und langer Berge, wie die Kuppen des Scholzenberges bei Warmbrunn, des Hopfenberges zwischen

Warmbrunn und Stonsdorf, des Popelberges bei Maiwaldau, so wie die langgezogenen Rücken des Stangenberges bei Stonsdorf und des Ameisenberges bei Erdmannsdorf bestehen daraus; jene findet sich auch in grosser Masse auf dem Kamme des Gebirges, doch hier meist in einzelnen Blöcken, und ist in diesem Falle oft schwer von dem porphyrartigen Oligoklasgranit zu unterscheiden, wo derselbe kleiner körnig geworden ist und die Gemengtheile mehr von gleicher Grösse vorkommen, wie diess namentlich am Kamme öfters stattfindet. Eine Uebereinstimmung im Streichen hat der Verf. bei diesen Gängen nicht wahrgenommen, wiewohl hierbei die St. 1—1½ sehr häufig vorkommt, in welcher Richtung auch die Rücken des Stangenberges und Ameisenberges fortlaufen. Die Gänge stehen, wo sie mächtig sind, meistens ganz seiger, und wie die Gänge streichen und fallen auch die Klüfte, die in mehr oder weniger grossen Abständen das Gestein durchsetzen, doch kommen auch Gänge vor, die in ganz anderen Richtungen streichen.

Dieser feinkörnige Granit zeichnet sich von dem porphyrartigen auch dadurch aus, dass er nach der Mitte der Gänge zu häufig drusig und oft überaus grosskörnig wird. Er enthält in diesem Falle alle Gemengtheile, besonders Feldspath und Quarz, in grossen Partien ausgeschieden, und da diese Ausscheidungen für die Benutzung in den Porcellan- und Glasfabriken eifrig aufgesucht werden, so sind auch Gänge mit solchen Ausscheidungen in vielen mehr oder weniger grossen Steinbrüchen aufgeschlossen. Die grobkörnigen Ausscheidungen halten mehr oder weniger lange an, sie hören oft bald auf und finden sich in manchen mächtigen Gängen auf grosse Erstreckungen gar nicht; in anderen halten sie aber auch mehr an, wie z. B. in dem grossen Gange bei Lomnitz, der schon seit sehr langer Zeit in Betrieb steht und immer noch bearbeitet wird. Zu den Gängen, in welchen bei dem jetzigen Zustande des Abbaues alle diese Verhältnisse am deutlichsten zu sehen sind, gehören die Gänge am Falkenberge bei Fischbach und auf dem Landshuter Kamme. Man sieht hier deutlich das Streichen, Fallen und die Mächtigkeit der Gänge und den Uebergang aus dem Feinkörnigen in's Grosskörnige, von den Saalbändern nach der Mitte zu, aber man kann diese Verhältnisse auch sehr gut bei kleineren Gängen sehen, in welchen keine

Brüche angelegt sind, wie besonders bei dem sehr hohlen Steine in der Nähe des Zackelfalles.

In den Drusen dieses grobkörnigen Granits finden sich die verschiedenen Gemengtheile des Granits oft überaus schön krystallisirt, besonders der Feldspath und Quarz, aber auch Albit (Schreibershau) *), seltener Glimmer. Nicht selten findet sich auch hier Eisenglanz in sehr feinen, metallisch glänzenden Täfelchen, oder auch als Ueberzug, viel seltener Magneteisenstein, aber dann in grösseren Krystallen oder kleinen derben Partien, zuweilen auch Pistazit in feinen Nadeln. Andere Mineralien, die sonst wohl in den Drusenräumen des Granits vorkommen, wie Turmalin, Beryll, Topas oder Flussspath, finden sich hier nicht. Die Feldspath- und Quarzkrystalle kommen aber hier sehr regelmässig und oft bedeutend gross vor. Man findet fussgrosse Feldspath- und 3—4 Fuss grosse Quarzkrystalle. Die Feldspathkrystalle sind den schönsten ihrer Art an die Seite zu stellen, besonders ausgezeichnet sind die vom Krötenloche bei Schwarzbach; sie sind in der Regel mit Albit bedeckt, der mit ihnen regelmässig verwachsen ist, wie diess auch an anderen Orten vorkommt, aber der Albit auf dem Feldspath ist wohl kaum anderswo so gross, durchsichtig und die Verwachsung so regelmässig zu finden wie hier. Regelmässige Verwachsungen von Feldspath und Quarz, sogenannter *Schriftgranit*, kommen auch häufig vor.

Dieser Granit zeigt noch die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass er nämlich öfters eine kugelige Structur annimmt. Man findet dergleichen *Kugelgranit* zu Schwarzbach und am Kynast, auch soll er in der Gegend von Schmiedeberg vorkommen. Besonders ausgezeichnet ist der Kugelgranit von Schwarzbach. Die Kugeln haben einige Zoll bis ½ Fuss im Durchmesser und enthalten stets im Innern als Kern einen einzelnen Feldspathzwilling oder eine Gruppe von Zwillingskrystallen; dieser Kern ist zuerst von einer dünnen Hülle von Albit und Glimmer und dann von einer 1—2 Zoll dicken Hülle von grobkörnigem, stark verwachsenem Feldspath umgeben, der mit kleinen graulichweissen Quarzkörnern und gegen den Rand zu auch mit Glim-

*) Das spec. Gew. eines solchen Albits fand der Verf. 2,629. Er enthält nur eine äusserst geringe Menge Kalkerde und Kali.

merschüppchen durchwachsen ist. Der Feldspath des Kernes ist fleischroth, der der Hülle aber gelblich-grau. Die Kugeln liegen dicht neben einander, sich gegenseitig in der Ausbildung störend, und bilden einen etwa 20 Fuss mächtigen Gang, nicht weit von dem sogenannten Krötenloche *).

Der gewöhnlich feinkörnig vorkommende Albitgranit durchsetzt nicht nur den porphyrartigen Oligoklasgranit, sondern er setzt auch noch in den diesen Granit umgebenden Glimmerschiefer und Hornblendeschiefer hinein, wie man diess sehr schön am schwarzen Berge (dem östlichen Ausläufer des Iserkammes) bei Schreibershau, am Krkonosch auf der Südseite des Riesengebirges und bei Kupferberg sehen kann.

Ausser diesem Albitgranit durchsetzen noch andere Gesteine den porphyrartigen Oligoklasgranit, nämlich *zweierlei Arten Porphyr* und *Basalt*. Die eine Art Porphyr findet sich viel häufiger, sie enthält in einer dichten, bald grünlich-grauen, bald röthlich-braunen Grundmasse Oligoklas, Glimmer, Quarz und Feldspath und kommt in grossen, unter einander parallelen Gängen vor, die von NNO. nach SW. streichen, sich meilenweit verfolgen lassen und auf die grossen Abstürze in dem Kamme, den Teichen und den Schneegruben zustreichen. Der andere Porphyr hat eine kleinkörnige, aus licht-fleichrothem Albit und chloritartigem Glimmer bestehende Grundmasse, worin grosse ziegelrothe Feldspathkrystalle eingewachsen sind, und findet sich unter andern ausgezeichnet bei dem Dorfe Unter-Polaun in Böhmen. — *Basalt* ist bis jetzt an vier Orten bekannt, in der kleinen Schneegrube, am keulichten Buchberge, bei Maiwaldau und bei Berbisdorf.

---

*) Der Verf. verdankt die Kenntniss dieses interessanten Kugelgranits dem Hrn. Manger in Warmbrunn.

XXX.

Ueber die Ausdehnung der Gase.

Von

MAGNUS.

(Aus dem Ber. der Berl. Acad.)

Seitdem der Verf. seine erste Abhandlung über die Ausdehnung der Gase der Academie vorgelegt hat, ist eine Arbeit über denselben Gegenstand von Hrn. Regnault in Paris bekannt geworden *). Der Ausdehnungs-Coëfficient, welchen dieser für atm. Luft zwischen 0° und 100° erhalten hat, stimmt mit dem des Verf. bis auf 0,0002 überein. Beide haben nämlich 0,3665 für denselben gefunden, allein Hr. Regnault hat bei seinen Versuchen die Temperatur des kochenden Wassers unter einem Drucke von 0,76 Meter, der Verfasser hingegen unter einem Drucke von 28 Zoll Par. zu Grunde gelegt, und wenn man die Zahl des Verf. für den Druck von 0,76 Meter berechnet, so erhält man 0,36678. Die Ausdehnungs-Coëfficienten der übrigen Gasarten stimmen auf ähnliche Weise überein, mit Ausnahme der schwefligen Säure; für diese hat Hr. Regnault 0,3669, der Verf. hingegen 0,3856 erhalten. Die grosse Abweichung dieser letztern Zahl von den Ausdehnungs-Coëfficienten der übrigen Gasarten liess befürchten, dass die angewandte schweflige Säure vielleicht nicht hinreichend getrocknet war, um so mehr, als diess durch geschmolzenes Chlorcalcium geschehen war, während Hr. Regnault sich hierzu mit Schwefelsäure befeuchteter Bimssteinstücke bedient hat. Es wurde deshalb der Ausdehnungs-Coëfficient der schwefligen Säure von Neuem bestimmt, indem diese, wie es Hr. Regnault angiebt, durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Resultat war dasselbe wie früher.

Da Hr. Regnault bei seinen Versuchen eine grosse Glaskugel angewandt hatte, der Verf. hingegen eine Glasröhre von viel geringerem Inhalte, so schien es möglich, dass eine Verdichtung an der Wand des Gefässes die Verschiedenheit in den Resultaten hervorgebracht haben könnte. Es wurden deshalb einige Versuche mit einer Glaskugel von 996 Cb. C. Inhalt angestellt, aber auch diese lieferten denselben Ausdehnungs-Coëf-

*) Dies. Journ. XXV. 170. 298. u. XXVI. 1.

schienen, so dass über die Richtigkeit desselben wohl kein Zweifel obwalten kann *). In den vier hier folgenden Versuchen sind I und II mit einer Röhre von 80 Cb.C. Inhalt, III und IV mit der oben erwähnten Kugel angestellt.

I.	0,3847
II.	0,3839
III.	0,3849
IV.	0,3842
Mittel	0,3844.

Der Verf. hat ferner die absolute Ausdehnung der atm. Luft verglichen mit der anscheinenden Ausdehnung des Quecksilbers, für Temperaturen, die höher sind als 100°.

Die Herren Dulong und Petit haben bei ihrer Untersuchung über diesen Gegenstand 0,375 als Ausdehnungs-Coëfficienten für die Luft zwischen 0° und 100° angenommen. Die von ihnen für die Vergleichung der Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers mitgetheilten Werthe können daher nicht als richtig betrachtet werden, und da die Originalzahlen ihrer Versuche nicht bekannt gemacht sind und deshalb eine Correction derselben unmöglich ist, so schien eine neue Untersuchung dieses Gegenstandes nothwendig.

Es ist überraschend genug, dass die Zahlen, welche diese geliefert hat, dennoch sehr genau mit denen übereinstimmen, welche die Herren Dulong und Petit erhalten haben, wie die folgende Tafel zeigt:

Anscheinende Ausdehnung des Quecksilbers.	Absolute Ausdehnung der Luft nach: Dulong u. Petit	dem Verf.
100°	100°	100°
150°	148,7	148,5

*) Bald nachdem diese Resultate der physikalischen Classe der Academie mitgetheilt waren, ist hier die zweite Abhandlung des Hrn. Regnault über diesen Gegenstand eingetroffen, in welcher derselbe sein früheres Resultat zurücknimmt, indem er den Ausdehnungs-Coëfficienten der schwefligen Säure nunmehr auch gleich 0,3845 gefunden hat (*Ann. de Chim. et de Phys. Ser. III. T. V. p. 27*. Im Auszuge in dies. Journ. XXVI. 287). In derselben Abhandlung bestätigt auch Hr. Regnault die frühere Angabe des Verf., dass der Ausdehnungs-Coëfficient des Wasserstoffgases etwas geringer sei als der der atmosphärischen Luft.

Anzeigende Ausdehnung des Quecksilbers.	Absolute Ausdehnung der Luft nach: Dulong u. Petit.	dem Verf.
200°	197,05°	197,23°
250°	245,05	245,33
300°	292,70	293,15
330°		319,67
360°	350,00.	

Es ist diese Uebereinstimmung nur dadurch zu erklären, dass diese Herren bei der Berechnung ihrer Versuche sich des Ausdehnungs-Coëfficienten von 0° bis 100° nicht bedienten, was nach der Beschreibung ihrer Versuche auch ganz wahrscheinlich ist, da sie die mit Luft gefüllte Röhre, nachdem sie dieselbe erwärmt hatten, jedesmal bis zur Temperatur der umgebenden Luft und nicht bis 0° abkühlten (*Ann. de Chim. et de Phys. II. 245* und *VII. 119*).

Vor Kurzem hat Hr. Regnault eine Vergleichung der Ausdehnung der Luft und des Quecksilbers bekannt gemacht, bei welcher er jedoch zu anderen Resultaten gelangt ist. Es ist indessen zu vermuthen, dass die Verschiedenheit dieser Resultate von denen der Herren Dulong und Petit und des Verf. in der Art und Weise zu suchen ist, wie Hr. Regnault seine Temperaturen bestimmt hat.

XXXI.

Literarische Nachweisungen.

Arch. d. Pharm. Von Brandes u. Wackenroder. Aug. 1842.

Vorläufiger Versuch einer chem. Untersuchung der Ruta graveolens. Von Kümmel.

Unterscheidung und Trennung des Arsens vom Antimon. Von Wackenroder.

Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXVII. Heft 3.

Ueber die Kupferarsenikprobe. Von Reinsch.

Untersuchung eines durch den After abgegangenen Gallensteines. Von Reinsch.

Analyse eines Concrements. Von Torosiewicz.

Die Bitterquelle zu Truskawiec. Von Demselben.

XXXII.

Untersuchungen über einige Gegenstände aus dem Gebiete der Atomentheorie.

Von

R. F. MARCHAND und Th. SCHEERER.

Zweite Abhandlung.

Ueber die Zusammendrückbarkeit der Metalle.

(Gelesen in der Versammlung der naturforschenden Freunde zu Berlin im März 1842.)

In unserer ersten Abhandlung „*über den Dimorphismus des Schwefels*" *) hatten wir auf die Möglichkeit hingewiesen, dass *einem krystallisirten und einem stark zusammengepressten Metalle* vielleicht verschiedene spec. Gewichte und spec. Wärmen zukommen möchten, und hatten in den oft ungemein von einander abweichenden Angaben über das spec. Gewicht eines und desselben Metalles eine Art Bestätigung dieser Vermuthung zu finden geglaubt. Die Feststellung dieser Frage war für uns zu wichtig, als dass wir uns nicht mit allem Eifer derselben hätten hingeben sollen. Sie betrifft zu gleicher Zeit eine allgemeine Eigenschaft der Körper, welche von einigen Physikern angenommen, von anderen geläugnet wird; daher glaubten wir uns einem Gegenstande gewidmet zu haben, welcher für mehrere Gesichtspuncte nicht unwichtig sein möchte.

Die Metalle, welche wir der Untersuchung unterworfen haben, sind besonders das *Kupfer*, *Antimon* und *Wismuth*. Daran knüpfte sich die Untersuchung einiger anderen Substanzen.

I. Kupfer.

Zuerst unterwarfen wir das *Kupfer* diesen Untersuchungen, indem wir dasselbe im krystallisirten Zustande, im geschmolzenen, ohne krystallinische Structur erstarrten, im krystallinisch sich dargestellten, im ausgewalzten, gehämmerten, gezogenen und endlich durch möglichst starken Druck zusammengepressten Zustande untersuchten.

Das spec. Gew. des Kupfers ist von den verschiedenen

---

*) Dies. Journ. XXIV. 132.

Beobachtern sehr verschieden angegeben worden. Berzelius bemerkt, dass an diesen Verschiedenheiten oft Undichtigkeiten des Metalles Schuld sein möchten *), und hält nach eigenen Versuchen 8,85 für das spec. Gewicht des geschmolzenen und 8,95 für das spec. Gewicht des geschmiedeten und gewalzten Kupfers. Von den übrigen Angaben erwähnen wir folgende:

Brisson,	gewalztes Kupfer	8,878
—	geschmolzenes Kupfer	8,788.
Herapath,	Rosettenkupfer, beim Gaarmachen nicht mit Holz umgerührt	8,510
—	gewöhnliches Rosettenkupfer	8,843
—	geschmolzen, im Tiegel erstarrt	8,900.
Berzelius,	reines geschmolz. Kupfer	8,830
—	dasselbe, in einen 2 Linien dicken Cylinder gezogen	8,9463
—	dasselbe, glatt geschlagen	8,9587.

Das spec. Gewicht des krystallisirten gediegenen Kupfers wird zu 8,9—7,8 angegeben. Diese bedeutenden Differenzen liegen offenbar darin, dass es sehr schwierig ist, krystallisirtes Kupfer zu erhalten, welches ganz frei von hohlen Räumen und eingeschlossenen fremden Bestandtheilen ist. Offenbar wird daher, wenn nicht etwa Silber und Gold das Metall verunreinigten, das höchste der von den verschiedenen Beobachtern gefundenen spec. Gewichte den meisten Glauben verdienen und der Wahrheit am nächsten kommen. Auch wird diess durch das von uns gefundene spec. Gew. hinreichend bestätigt.

Wir fanden bei drei verschiedenen Sorten, welche sorgfältig ausgewählt worden waren, 8,940, 8,935 und 8,933. Bei einer vierten Probe fanden wir 8,962. Wir vermutheten etwas Silber darin und stellten deshalb eine Analyse damit an. Das Mineral war, der Etiquette nach, aus Brasilien. Wir fanden:

Kupfer	99,56
Silber	0,30
Gold	0,08
Eisen	0,10
	100,04.

Ohne die vollkommene Schärfe des Resultates bei den an-

*) Lehrbuch III. 299. 3. Aufl.

führten spec. Gewichtsbestimmungen behaupten zu wollen, da
ch unsere Proben vielleicht irgend welche Fehler können
essen haben, die uns entgingen, kann man also das spec.
wicht des reinen krystallisirten Kupfers annähernd zu 8,940
nehmen.

Es wird sich nun fragen, in welchem Verhältnisse die
ec. Gewichte des geschmolzenen und stark zusammengepress-
Kupfers zu diesem stehen. Um möglichst genau das spec.
wicht des geschmolzenen Kupfers bestimmen zu können, war
r allen Dingen nothwendig, völlig blasenfreie Kupferkönige
erhalten. Zu diesem Ende wurden Quantitäten von einem
robircentner Kupfer mit folgenden Flussmitteln beschickt und
Probirtuten in einem Gebläseofen eingeschmolzen.

1) Mit 2 Probirctrn. Flussspath,
2) — 1½ — — und ⅔ Probirctrn. Glas,
3) — 1 — — — 1 — —
4) — ½ — Borax — 1½ — —
5) — 1½ — Soda — ⅔ — —
6) — 2 — —
7) — 1 — — — 1 — Kochsalz,
8) — 2 — Kochsalz,
9) — keinem Flusszusatze.

Bei den Proben 1, 2 und 3 waren die Flussmittel nach
endeter Schmelzung nur unvollkommen verglast und die Kup-
rkönige hatten eine blasige, für unsern Zweck ganz untaug-
che Structur. Alle übrigen Proben waren gut geschmolzen
d hatten ein gutes Ansehen. Die Probe 9, welche ohne Fluss-
ittel eingesetzt worden war, zeigte sich, wie sich erwarten
ess, stark oxydirt. Durch die glänzendste und am vollkom-
ensten glatte Oberfläche zeichnete sich vor allen der Kupfer-
gulus No. 4 aus, welcher unter einer Decke von ½ Theil
orax und 1½ Th. Glas geschmolzen worden war.

Es wurden nach diesen vorläufigen Versuchen nun grös-
ere Quantitäten Kupfer, etwa 15—20 Gr. vom reinsten russi-
chen Kupfer, mit diesem Glas-Boraxflusse zusammengeschmol-
en. Drei auf solche Weise erhaltene Kupferkönige fielen dem
ussern Ansehen nach sehr befriedigend aus, indem ihre voll-
kommen glatte und dichte Oberfläche auf keine inneren Blasen-
räume schliessen liess. Als jedoch das spec. Gewicht dersel-

ben genommen wurde, fanden wir zu unserem Befremden folgende drei Werthe:

1) 8,089,
2) 7,720,
3) 8,132.

Diese geringen spec. Gewichte liessen, trotz dem, dass das Aeussere der Körner nichts davon verrieth, dennoch Undichtigkeiten im Innern vermuthen. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurden dieselben alle in der Mitte mit einer Uhrfedersäge zerschnitten, wodurch sich unsere Vermuthung bestätigt fand. Sie waren sämmtlich, besonders aber der König No. 2, mit Blasenräumen erfüllt; diese Blasenräume zeigten sich vorzugsweise in der Mitte des Korns angehäuft, und zwar dicht unter der Oberfläche, an welcher Stelle sich bei jedem Metallkönige eine warzenartige Erhabenheit befand. Das Ansehen der durchschnittenen Könige zeigte auf das Deutlichste, dass kurz vor dem Erstarren des Kupfers eine Gasentwickelung stattgefunden haben musste, welche noch nicht beendigt war, als der Erstarrungsmoment eintrat, so dass die letzten Gasblasen eingeschlossen wurden. Von dieser durch Erstarrung überraschten Gasentwickelung rührte auch offenbar jene warzenförmige Erhöhung auf der obern Fläche der Kupferkönige her. Diese wurde uns nun für die Folge das beste Zeichen, schon aus dem äussern Ansehen eines Kupferkönigs auf dessen Dichtigkeitszustand zu schliessen. Als wir, von diesem Merkmal geleitet, die durch das frühere Schmelzen erhaltenen Kupferkönige nochmals durchmusterten, fanden wir, dass sämmtliche Könige mit solchen mehr oder weniger grossen warzenförmigen Erhöhungen behaftet waren, nur mit Ausnahme eines einzigen unter ihnen, und zwar desjenigen, welcher als Flussmittel blos Kochsalz zur Decke erhalten hatte. Dieser Kupferkönig zeigte keine Spur einer Erhöhung auf seiner Oberfläche, sondern war sogar in der Mitte etwas eingesunken.

Alle bisher geschmolzenen Kupferkönige waren gleich nach beendeter Schmelzung vor dem Gebläse aus den Kohlen entfernt und schnell abgekühlt worden. Es entstand nun noch die Frage, ob diese schnelle Abkühlung vielleicht daran schuld sei, dass das Kupfer noch während jener Gasentwickelung erstarrte, und ob man nicht auch mit anderen Flüssen, als gerade

Kochsalz, vollkommen dichtes Kupfer schmelzen könnte, wenn man es nur langsam erkalten liesse. Zu dem Ende wurden wieder 3 Proben (von etwa 15 Gr. jede) eingesetzt, und zwar beschickt 1) mit Glas, 2) mit Borax und Glas, 3) mit Kochsalz. Alle 3 Proben wurden nach beendeter Schmelzung so lange im Ofen gelassen, bis alle Kohlen darin erloschen und die Proben selbst sehr allmählig erkaltet waren. Die spec. Gewichte der drei resp. Kupferkönige wurden gefunden zu:

1) 8,762
2) 8,586
3) 8,899.

Das mit einer Decke von Kochsalz geschmolzene Kupfer war also zur höchsten Dichtigkeit gebracht worden. Es zeigte sich vollkommen blasenfrei und ohne jene warzenförmige Erhöhung. Die mit Glas und mit Borax und Glas beschickten Kupferkönige hatten offenbar durch das langsame Erkalten gegen früher an spec. Schwere zugenommen, allein dennoch hatten sie nicht die Dichtigkeit des mit Kochsalz beschickten Kupfers erreicht. Es geht also hieraus hervor, dass von allen angewandten Flussmitteln sich nur allein das Kochsalz brauchbar zeigte, um einen von Blasenräumen freien Kupferkönig zu erhalten. Das Entstehen jener Blasenräume könnte man versucht sein, aus einer Ausdehnung des erstarrenden Kupfers ableiten zu wollen, jedoch müsste es sodann sich bei allen Kupferproben, auch bei der unter Kochsalz geschmolzenen, zeigen, und ausserdem wissen wir, dass sich das Kupfer beim Erstarren zusammenzieht und nicht sich ausdehnt. Karsten (*Abhandlungen der Berl. Acad. der Wissenschaften 1832* *)) hat das Auswachsen des erstarrenden Kupfers ebenfalls bemerkt, und gleichfalls die Eigenschaft desselben, dabei Höhlungen in den Auswüchsen oder unter denselben zu zeigen.

Wenn man sich fragt, woher es wohl kommen möge, dass gerade das Kochsalz die Eigenschaft habe, jene Gasentwickelung beim erstarrenden Kupfer zu verhindern, so lässt sich dafür kein anderer Grund auffinden als der, dass das Kochsalz unter den in Rede stehenden Flussmitteln das einzige Salz ist, welches keinen Sauerstoff enthält. Allerdings ist diess beim Flussspath auch der Fall, allein wegen seiner schwerern Schmelz-

*) Schweigger's Journ. LXVI. 282.

barkeit kam derselbe nicht zum gehörigen Fluss und konnte auf diese Weise das Kupfer nicht vor der Berührung mit der atmosphärischen Luft hinreichend schützen. Es scheint, dass das Kupfer eine ähnliche Neigung wie das Silber hat, beim Schmelzen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, welchen es bei eintretender Erstarrung (wenigstens theilweise) wieder fahren lässt. Aus den obigen Versuchen würde nun folgen, dass das Kupfer sogar im Stande sei, in der Schmelzhitze diesen Sauerstoff aus Körpern wie Borax, Glas und Soda durch zersetzende Einwirkung an sich zu ziehen, welche denselben dann wiederum aus der Luft vielleicht aufnehmen könnten, etwa wie man sich die Cementation des Eisens im Kohlenpulver zu denken hat.

Dass in der That das Kupfer während des Schmelzens Sauerstoff absorbiren könne, den es beim Erstarren wieder abgiebt, behauptete schon Lucas *), welcher dieselbe, von Gay-Lussac **) bestätigte Eigenschaft bei dem Silber wahrnahm, und er leitet davon auch die heftigen Explosionen her, welche das Kupfer verursacht, wenn es in feuchte Formen gegossen wird. Kupfer, welches aus einem Ofen genommen war, der 5 Ctr. enthielt, und welches 2 Stunden lang im geflossenen Zustande einem Strome von atmosphärischer Luft ausgesetzt war, brachte, in Wasser geworfen, eine sehr lebhafte Detonation hervor, während dasselbe, noch eine halbe Stunde unter einer Kohlendecke im Fluss erhalten, sich ohne Explosion leicht granuliren liess. Die bekannte Erscheinung des *Spritzkupfers*, welche sich zeigt, wenn Kupfer entblösst im Fluss und gut abgeschäumt einige Zeit gestanden hat, beruht ohne Zweifel auf derselben Ursache. Wenn gleich Chaudet gezeigt hat, dass andere Metalle, welche oxydationsfähiger als das Kupfer sind, dieselben Explosionen hervorbringen, wenn sie in glühendem Zustande in Wasser gegossen werden, so beweist uns diess freilich fast, dass *diese* Explosionen eben nicht von entweichenden absorbirten Gasarten herrühren. Sie beruhen vielmehr auf der Zersetzbarkeit des Wassers durch diese glühenden Metalle, und diess kann auch die Ursache dieser Erscheinung beim Kupfer sein, denn Regnault hat gezeigt, wie auch das *Kupfer*

*) *Ann. de Chim. et de Phys. XII. 404.*

**) Ebend. XLV. 221.

im Stande ist, in der Weissglühhitze das Wasser zu zerlegen *).

Indessen steht diese Thatsache mit jener Annahme, das Kupfer absorbire in der That Sauerstoff, durchaus nicht im Widerspruche. Der Einwand, den man machen könnte, dass eine kleine Quantität Kupfer das Spritzen des Silbers hindere, ist kein entscheidender; wir wissen, wie sehr die Eigenschaften der Metalle sich durch geringe Beimischungen anderer verändern. Zwei weiche Metalle können, wenn sie eins dem andern beigemischt werden, einander leicht spröde machen.

Metallarbeiter, welche sich mit Kupferguss beschäftigen, kennen alle diese sehr unwillkommene Eigenschaft des Kupfers, beim Erkalten durch Gasentwickelung undicht zu werden. Vielleicht gäbe die hier gemachte Erfahrung ein gutes und anwendbares Mittel ab, um blasenfreie Gussstücke von Kupfer zu erhalten. Es fragte sich hierbei nur, ob das mit Kochsalz geschmolzene Kupfer auch beim Ausgiessen in die Form sich sauerstofffrei erhält. Es wurden von uns über diesen Punct keine weiteren Versuche angestellt, indessen ist es uns sehr unwahrscheinlich, dass das ausgegossene Metall in der kurzen Zeit, in welcher es durch die Luft fliesst, so viel Sauerstoff aufnehmen sollte, als bei längerer Schmelzung in Berührung mit sauerstoffhaltigen Flussmitteln oder mit atmosphärischer Luft. Ueberdiess scheint zu der Sauerstoffabsorption eine sehr hohe Temperatur erforderlich zu sein, welche das Kupfer während des Flusses nicht mehr besitzen möchte, und endlich könnte man, wie es ja bei dem Geschützguss u. a. m. zu geschehen pflegt, die Oberfläche des Kupfers vor dem Zutritte der Luft durch Aufwerfen von Pech, Talg und ähnlichen Stoffen noch schützen.

Nachdem wir nun so die Art ausgemittelt hatten, auf welche wir vollkommen dichtes Kupfer durch Schmelzung zu erhalten im Stande waren, wurden 6 Kupferkönige unter Kochsalzbedeckungen geschmolzen und deren spec. Gew. genommen. Vier dieser Kupferkönige bestanden aus eingeschmolzenem Cementkupfer, durch galvanische Fällung aus Kupfervitriol erhalten, und zwei andere aus eingeschmolzenen Stücken von Draht, und zwar der besten Sorte russischen Kupfers, wie sie in den

*) Dies. Journ. X. 146.

... die

barkeit kam derselbe nicht z... ...sichtlich der chemischen
auf diese Weise das Ku... ... also kein Zweifel obwal-
atmosphärischen L... ... bekanntlich kaum erkennbare
das Kupfer ei...
Schmelzen S...
bei eintrete... ... dieser 6 Kupferkönige waren:
ren lässt, ...
das Ku...
Sauer...
setz...
wi...
r...

1)	geschmolzenes Cementkupfer	8,899
2)	— —	8,885
3)	geschmolzener Kupferdraht	8,891
4)	geschmolzenes Cementkupfer	8,907
5)	— —	8,891
6)	geschmolzener Kupferdraht	8,921.

Obgleich alle diese spec. Gewichte von grosser Dichtigkeit des Kupfers zeugen, so weichen sie dennoch etwas unter einander ab. Einestheils mag dieses daher rühren, weil es schwierig ist, bei einem Körper von so hohem spec. Gewicht, wie das Kupfer, dasselbe mit einer bis auf die dritte Decimalstelle gehenden Genauigkeit zu bestimmen, anderntheils aber daher, weil die Kochsalzdecke dennoch nicht hinreichend sein mag, die Kupferkönige vor *aller* Berührung mit atmosphärischer Luft zu bewahren und zu verhindern, dass nicht beim Erkalten geringe Blasenräume entstehen. Jedenfalls ist auch hier das höchste spec. Gewicht das richtigste, da dasselbe auf keinem Beobachtungsfehler beruhen kann, indem alle Wägungen mehrere Male wiederholt wurden. Hiernach liesse sich also das spec. Gew. chemisch reinen, völlig dichten geschmolzenen Kupfers zu

8,921

annehmen. Zieht man dagegen vor, das Mittel aus den verschiedenen Beobachtungen zu nehmen, so wird dasselbe nur 8,899.

Um das spec. Gew. des stark zusammengepressten Kupfers zu bestimmen, wurden zuerst einige Wägungen mit Stücken von russischem Kupferdraht von 6 Millimetern Dicke vorgenommen, welche folgende Werthe ergaben:

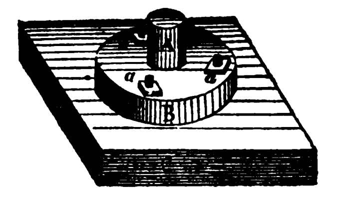
1) 8,935
2) 8,933
3) 8,939
4) 8,933
5) 8,934,

woraus sich ein mittlerer Werth von

8,935

ergiebt.

Wir suchten nun auszumitteln, ob Kupfer, wenn es, ohne weichen zu können, stark zusammengepresst wird, nicht zu einer grössern Dichtigkeit als durch den Process des Drahtziehens gebracht werden könne. Um bei diesen Versuchen eine grösstmöglichste und zugleich nach ihrer Grösse bestimmbare Kraft anzuwenden, bedienten wir uns einer sehr gut construirten hydraulischen Presse, an welcher von einem geschickten Mechaniker eine Vorrichtung angebracht war, um die Grösse jedes ausgeübten Druckes zu messen. Zugleich richteten wir einen Apparat vor, in welchem die zu pressenden Kupferstücke eingeschlossen und am Ausweichen verhindert wurden. Dieser Apparat bestand einfach in einer Vorrichtung, ganz ähnlich, wie man sie zum Zerkleinern von Mineralien anwendet (sogenannte Diamantmörser), nur von grösseren Dimensionen.



A ist ein Stempel von Gussstahl, welcher in den Ring *B*, ebenfalls von Gussstahl, sehr gut eingepasst ist. Dieser Ring liegt in einer runden Vertiefung der Unterlagsplatte *C*. Beim ersten Pressversuche war diese Platte nur aus gutem Schmiedeeisen construirt, allein es fand sich, dass dieselbe durchaus keinem heftigen Drucke widerstand, indem der stählerne Stempel *A* zolltief, wie in eine weiche Wachsmasse, hineingetrieben wurde. Um diesem Uebelstande zu entgehen, wurde die schmiedeeiserne Platte mit einer starken Schicht des besten Stahles belegt. Eben so waren bei diesem Versuche auch die Schrauben *a*, *a*, *a* noch nicht vorhanden, vermittelst welcher der Ring *B* fest an die Platte *C* gedrückt wird. Ohne eine solche Schraubenvorrichtung quillt aber jedesmal das gepresste Metall zwischen Ring und Platte und hebt erstern in die Höhe, wobei also der Zweck, Kupfer, ohne dass es ausweichen kann, zusammenzupressen, nicht erreicht wird. Trotz der Festigkeit dieses Apparates gelang es durchaus nicht, demselben eine für

Tressenfabriken gebraucht, wird. Hinsichtlich der chemischen Reinheit der ersten Kupfersorte kann also kein Zweifel obwalten, und auch die letztere enthält bekanntlich kaum erkennbare Spuren fremder Beimischungen.

Die spec. Gewichte dieser 6 Kupferkönige waren:

1)	Geschmolzenes Cementkupfer	8,899
2)	— —	8,885
3)	geschmolzener Kupferdraht	8,891
4)	geschmolzenes Cementkupfer	8,907
5)	— —	8,891
6)	geschmolzener Kupferdraht	8,921.

Obgleich alle diese spec. Gewichte von grosser Dichtigkeit des Kupfers zeugen, so weichen sie dennoch etwas unter einander ab. Einestheils mag dieses daher rühren, weil es schwierig ist, bei einem Körper von so hohem spec. Gewicht, wie das Kupfer, dasselbe mit einer bis auf die dritte Decimalstelle gehenden Genauigkeit zu bestimmen, anderntheils aber daher, weil die Kochsalzdecke dennoch nicht hinreichend sein mag, die Kupferkönige vor *aller* Berührung mit atmosphärischer Luft zu bewahren und zu verhindern, dass nicht beim Erkalten geringe Blasenräume entstehen. Jedenfalls ist auch hier das höchste spec. Gewicht das richtigste, da dasselbe auf keinem Beobachtungsfehler beruhen kann, indem alle Wägungen mehrere Male wiederholt wurden. Hiernach liesse sich also das spec. Gew. chemisch reinen, völlig dichten geschmolzenen Kupfers zu

8,921

annehmen. Zieht man dagegen vor, das Mittel aus den verschiedenen Beobachtungen zu nehmen, so wird dasselbe nur 8,899.

Um das spec. Gew. des stark zusammengepressten Kupfers zu bestimmen, wurden zuerst einige Wägungen mit Stücken von russischem Kupferdraht von 6 Millimetern Dicke vorgenommen, welche folgende Werthe ergaben:

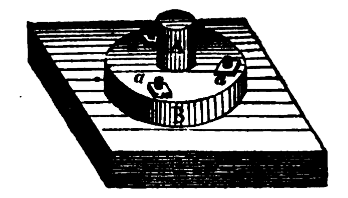
1) 8,935
2) 8,933
3) 8,939
4) 8,933
5) 8,934,

woraus sich ein mittlerer Werth von

8,935

ergiebt.

Wir suchten nun auszumitteln, ob Kupfer, wenn es, ohne ausweichen zu können, stark zusammengepresst wird, nicht noch zu einer grössern Dichtigkeit als durch den Process des Drahtziehens gebracht werden könne. Um bei diesen Versuchen eine grösstmöglichste und zugleich nach ihrer Grösse bestimmbare Kraft anzuwenden, bedienten wir uns einer sehr gut construirten hydraulischen Presse, an welcher von einem geschickten Mechaniker eine Vorrichtung angebracht war, um die Grösse jedes ausgeübten Druckes zu messen. Zugleich richteten wir einen Apparat vor, in welchem die zu pressenden Kupferstücke eingeschlossen und am Ausweichen verhindert wurden. Dieser Apparat bestand einfach in einer Vorrichtung, ganz ähnlich, wie man sie zum Zerkleinern von Mineralien anwendet (sogenannte Diamantmörser), nur von grösseren Dimensionen.



A ist ein Stempel von Gussstahl, welcher in den Ring *B*, ebenfalls von Gussstahl, sehr gut eingepasst ist. Dieser Ring liegt in einer runden Vertiefung der Unterlagsplatte *C*. Beim ersten Pressversuche war diese Platte nur aus gutem Schmiedeeisen construirt, allein es fand sich, dass dieselbe durchaus keinem heftigen Drucke widerstand, indem der stählerne Stempel *A* zolltief, wie in eine weiche Wachsmasse, hineingetrieben wurde. Um diesem Uebelstande zu entgehen, wurde die schmiedeeiserne Platte mit einer starken Schicht des besten Stahles belegt. Eben so waren bei diesem Versuche auch die Schrauben *a*, *a* noch nicht vorhanden, vermittelst welcher der Ring fest an die Platte *C* gedrückt wird. Ohne eine solche Schraubenvorrichtung quillt aber jedesmal das gepresste Metall zwischen Ring und Platte und hebt erstern in die Höhe, wobei also der Zweck, Kupfer, ohne dass es ausweichen kann, zusammenzupressen, nicht erreicht wird. Trotz der Festigkeit dieses Apparates gelang es durchaus nicht, demselben eine für

mehrere Versuche hinreichende Dauerhaftigkeit zu geben. Fast nach jeder Pressung wurde ein Apparat unbrauchbar und es musste ein neuer construirt werden, oder es fanden wenigstens bedeutende Reparaturen statt. Theils verdrückte sich der Stempel, theils wurde der Ring gesprengt, theils bog sich der Stahlüberzug auf der Unterlagsplatte ein. Diese Uebelstände verhinderten uns, die ganze effective Kraft der hydraulischen Presse, welche sich auf mehr als 600,000 Pfd. belief, zu benutzen. Bei einer Kraft von 200,000 Pfd. wurden die Apparate fast jedesmal sehr stark beschädigt und bei 300,000 Pfd. wurden sie fast gänzlich zerdrückt. Jedoch möchten diese Stärken des angewandten Druckes wohl bedeutend genug sein, und es hätte uns gewiss gelingen müssen, vermittelst derselben dem Kupfer eine bedeutend höhere Dichtigkeit als im geschmolzenen Zustande zu geben, wenn diess überhaupt möglich gewesen wäre.

Wir wollen nun die Resultate von 6 solchen glücklich ausgeführten Pressversuchen anführen.

	Hatte, geschmolzen, ein spec. Gew. von:	Zusammengepresst mit einem Drucke von:	erhielt es ein spec. Gew. von:
1) Cementkupfer	8,899	100,000 Pfd.	8,919
2) Cementkupfer	8,885	150,000 —	8,928
3) Kupferdraht	8,891	200,000 —	8,927
4) Cementkupfer	8,907	300,000 —	8,931
5) Cementkupfer	8,891	100,000 —	8,922
6) Kupferdraht	8,921	212,500 —	8,930.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, dass das Kupfer durch die angewandten starken Pressungen allerdings an Dichtigkeit gegen geschmolzenes Kupfer zugenommen hat. Jedoch ist diese Zunahme nur so unbedeutend, dass man sie kaum einer andern Ursache als kleinen Undichtigkeiten zuschreiben kann, welche, trotz aller Vorsicht, die man bei der Schmelzung des Kupfers anwendet, dennoch nie ganz zu vermeiden sind, bei einer starken Pressung aber weggeschafft, oder doch wenigstens verringert werden.

Hält man die höchste Zahl dieser 6 spec. Gewichtsangaben für die genaueste, so wird das spec. Gew. stark gepressten Kupfers

8,931;

immt man dagegen das Mittel, so erhält man als Werth dafür ie Zahl 8,926.

Berzelius giebt, wie oben angeführt ist, an, dass das Kupfer, welches er aus einem Drahte habe in Platten schlagen lassen, sein spec. Gew. von 8,946 bis auf 8,958 vermehrt abe. Wir fanden in unseren Versuchen gleichfalls eine solche eringe Vermehrung der Dichtigkeit und glaubten, dieselbe würde sich vielleicht noch steigern lassen durch ein sehr starkes und anhaltendes Hämmern. Wir liessen daher ein Stück ussisches Kupferdraht von 7 Mm. Dicke, dessen spec. Gew. wir zu 8,933 gefunden hatten, bis zu einer Dicke von $^{8}/_{10}$ Mm. ausschmieden und fanden nun das spec. Gew. zu 8,944. Als wir es endlich zu einem dünnen Bleche von $^{4}/_{10}$ Mm. ausschmieden liessen, stieg das spec. Gew. bis auf 8,951. Eine ganz ähnliche Zahl giebt das fein ausgewalzte Kupferblech, welches aus eben jenem Kupferdraht angefertigt und darauf stark gehämmert worden war. Seine Dicke betrug $^{15}/_{100}$ Mm. und sein spec. Gew. 8,952.

In einer Denkschrift *„über die Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit einiger Metalle"* *) giebt Baudrimont an, das geschmolzene, langsam abgekühlte Kupfer habe ein spec. Gew. von 8,4525, gehärtete Drähte 8,6225, geglühte Drähte 8,3912, gehärtete Drähte, ausgewalzt, 8,7059, geglühte Drähte, ausgewalzt, 8,8787, gehämmertes Kupfer endlich 8,8893.

Man sieht, dass *alle* Zahlen, welche Baudrimont mittheilt, kleiner sind als die von uns aufgefundenen, und ferner, dass er sehr beträchtliche Unterschiede fand zwischen den verschieden behandelten Kupfersorten. Es ist möglich, dass Baudrimont zu seiner Untersuchung nicht so reines Kupfer gewählt hat wie wir, und höchst wahrscheinlich, dass seine leichteren Kupfersorten in der That noch Undichtigkeiten besessen haben.

Am auffallendsten erschien uns der Versuch, welchen Baudrimont mit geglühtem und ungeglühtem Kupfer angestellt hat; er fand bei dem Glühen eine Gewichtsverminderung von 8,6225 bis auf 8,3912. Wir wiederholten diesen Versuch mit den russischen Kupferdrähten von 6 Mm. Dicke und fanden das spec. Gew. vor dem Glühen 8,933; nach dem heftigsten Glü-

*) Dies. Journ. VII. 268.

hen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, wo der Draht frei in die Flamme gehängt wurde und $\frac{1}{2}$ Stunde lebhaft glühte, 8,932. Wir fürchteten, es möchte das Metall nicht hinreichend erhitzt gewesen sein, brachten ihn daher in einem guten Windofen in einem Tiegel zum heftigsten Glühen. Um dabei zu verhindern, dass er sich nicht oxydire, wurde er sorgfältig mit dünnem Kupferblech umwickelt und die sehr geringe, sich dennoch zeigende Oxydhaut vor der Wägung entfernt. Das spec. Gew. fanden wir jetzt zu 8,930, also freilich um ganz wenig geringer als vorher. Vielleicht hat in dem Baudrimont'schen Versuche das Kupfer sich etwas oxydirt, ohne dass es beachtet worden ist, und es hat sich sodann eine bedeutendere Dichtigkeits-Verschiedenheit daraus ergeben.

Wir sahen uns veranlasst, die Untersuchung von Baudrimont zum Theil zu wiederholen, indem wir die spec. Gewichte von verschieden starken Kupferdrähten untersuchten, welche aus einem und demselben Metallstücke dargestellt worden waren.

Wir verdanken das Material, welches wir hierzu benutzen konnten, der Gefälligkeit der HHrn. Hensel und Schumann in Berlin, welche Inhaber einer Lyoner Goldtressenfabrik sind. Die Kupferdrähte waren aus einer cylindrisch geschmiedeten Kupferbarre gezogen, von welcher wir ein abgesägtes Stück erhielten. Das Kupfer selbst war feinstes Demidoff'sches Kupfer, welches kaum eine Spur von fremden Bestandtheilen enthielt. Nach dem ersten Zuge wurde von dem erhaltenen Drahte ein Stück abgeknippen und das übrige Ende dünner gezogen, darauf wiederum ein Stück abgeknippen und der Rest weiter ausgezogen und so fort, bis wir eine hinreichende Anzahl verschieden starker Drähte daraus erhalten hatten.

Die Wägungen wurden sämmtlich bei 18° C. und 752 Mm. B. vorgenommen.

	Absol. Gew.	Gew. in Wasser.	Spec. Gew.
1) Geschmiedete Barre, Durchm. 55 Mm.	126,6545	112,4800	8,9353
2) geschmiedete Barre, Durchm. 26 Mm.	62,3300	55,3615	8,9445

		Absol. Gew.	Gew. in Wasser.	Spec. Gew.
3)	gezog. Draht, Drchm. 22,2 Mm.	58,0880	51,5930	8,9435
	Das Kupfer war vor dem Ziehen geglüht worden.			
4)	gezog. Draht, Drchm. 19 Mm.	43,1905	38,3623	8,9454
5)	— — — 15,9 Mm.	37,9840	33,7370	8,9437
6)	— — — 13 —	42,1800	37,4645	8,9469
7)	— — — 11,2 —	38,9110	34,5590	8,9432
	Der Draht war vor dem Ziehen geglüht worden.			
8)	gezog. Draht, Drchm. 10,2 Mm.	39,3885	34,9870	8,9488
9)	— — — 9,6 —	37,2045	33,0425	8,9391
	Der Draht war vorher geglüht worden.			
10)	gezog. Draht, Drchm. 8,4 Mm.	36,7590	32,6500	8,9459
11)	— — — 7,7 —	35,8695	31,8590	8,9438
12)	— — — 6,3 —	22,4520	19,9420	8,9450
13)	— — — 5,5 —	16,810	14,930	8,9414*).
	Der Draht war vorher geglüht worden.			

Es ergiebt sich hieraus, dass der Kupferdraht in der That etwas dichter wird, je dünner derselbe gezogen wird, dass indessen seine Härte, welche er dadurch erlangt, in keinem Verhältnisse zu der grössern Dichtigkeit steht. Merkwürdig ist es, dass bei dem ersten Ziehen die Dichtigkeit abnimmt (2 und 3); dass diess nicht zufällig sei, fanden wir auch schon, indem wir das spec. Gew. von No. 8, nachdem wir es sehr heftig glühten, zu 8,9422 fanden.

Nach dieser Bestimmung der Dichtigkeiten von krystallisirtem, geschmolzenem und stark zusammengepresstem Kupfer schien es uns interessant, auch einige spec. Gewichtsbestimmungen von Kupfer zu machen, welches nach **Jacobi's** Methode auf galvanischem Wege aus einer Solution von Kupfervitriol gefällt worden war. Man muss bei der Auswahl solcher Cementkupferstücke sehr sorgfältig zu Werke gehen, weil sich das Kupfer bekanntlich nicht mit ebener Fläche, sondern eigenthümlich warzig und traubig an die Platte des positiven galvanischen Pols ansetzt und sehr häufig, wenn man die Kupferschicht zu einer bedeutenden Dicke anwachsen lässt, hohle

---

*) Die Berechnungen sind unmittelbar angestellt und nicht auf den luftleeren Raum reducirt.

Räume in sich einschliesst. Wir erhielten folgende spec. Gewichte von drei verschiedenen Quantitäten solchen Cementkupfers:

1) 8,914
2) 8,900
3) 8,905;

bei einem vierten Stücke fanden wir nur ein spec. Gew. von 8,849, welche geringere Dichtigkeit aber jedenfalls in einer solchen nicht äusserlich bemerkbaren Undichtigkeit ihren Grund hatte. Die grösste für Cementkupfer gefundene Dichtigkeit wäre also hiernach:

8,914.

Ueberblickt man nun die gefundenen Werthe für die spec. Gewichte des Kupfers in den vier verschiedenen Zuständen der Krystallisation, der Schmelzung, der Zusammendrückung und der Cementation, indem man stets hierbei die höchsten der gefundenen Werthe berücksichtigt, so erhält man folgendes Resultat:

	Spec. Gew.
1) Krystallisirtes Kupfer	8,940
2) geschmolzenes Kupfer	8,921
3) zu Draht ausgezogenes Kupfer	8,939 bis 8,949
4) geglühter Draht	8,930 *)
5) gehämmerter Draht von 7 Mm. auf $\frac{4}{10}$ Mm.	8,951
6) gewalztes und gehämmertes Kupferblech von $\frac{15}{100}$ Mm.	8,952
7) durch starken Druck gepresstes Kupfer	8,931
8) galvanisch cementirtes Kupfer	8,914.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die hier stattfindenden Abweichungen zum Theil nur in der mechanischen Schwierigkeit begründet sind, trotz aller angewandten Vorsicht von inneren hohlen Räumen freies Kupfer zu erhalten. Durchaus unwahrscheinlich ist es dagegen, dass diese Abweichungen durch wesentlich verschiedene Anordnung der Atome, den verschiedenen Zuständen des Kupfers entsprechend, herrühren sollten, denn in diesem Falle müssten, besonders zwi-

---

*) Dieser leichtere Draht war aus einer andern Kupfersorte dargestellt worden.

hen dem spec. Gew. des krystallisirten und dem des zusammengepressten Kupfers, weit bedeutendere Unterschiede stattfinden.

II. Antimon.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher das Anmon eine krystallinische Structur annimmt, machte dieses Mell besonders geeignet zu den vorliegenden Untersuchungen, wohl wir anfangs vermutheten, dass man bei dem Pressen s Metalles dasselbe zu Staub zermalmen würde, der keine häsion zeigen könnte. Wir überzeugten uns jedoch bald, ss das Antimon durch starkes Hämmern in einer stählernen rm zwar zuerst zermalmt würde, später jedoch wieder eine llständige Cohäsion erlangte, so dass man aus diesem Mele Medaillen schlagen konnte.

Da es nichts bei der Entscheidung unserer Frage ausmaen konnte, ob das angewandte Metall chemisch rein sei, so andten wir das käufliche Antimon an, welches nicht ganz ei von Beimischungen war.

Das spec. Gew. desselben fanden wir in dem krystallinisch ätterigen Zustande:

1) 6,696
2) 6,695
3) 6,6965
4) 6,697.

Alle vier Proben waren aus vier verschiedenen Stücken n grossen Metallmassen entnommen. Mit dem Metalle, welhes 6,696 spec. Gewicht besass, wurden die folgenden Versche angestellt.

Zuerst wurde ein Stück Metall zusammengeschmolzen und rch Feilen so vorgerichtet, dass es in den Pressapparat hinpasste; bevor es gepresst wurde, fanden wir das spec. Gew. 6,672. Es war leichter geworden.

Wir fürchteten einen Beobachtungsfehler, fanden aber bei teren Wiederholungen genau dieselben Zahlen. Offenbar war i dem Schmelzen eine geringe Höhlung entstanden, welche ch der Beobachtung entzog.

Das Metallstück wurde jetzt einem Drucke von 100,000 Pfd. ausgesetzt. Es kam als ein ganz festes Stück aus dem Apparate, nur an den Ecken war es etwas verletzt durch Ab-

bröckeln. Auf der Oberfläche sah man scharf die Streifen geprägt, welche der Bohrer auf dem Stempel zurückgelassen h

Das spec. Gew. betrug 6,693.

Es hatte also das Metall fast genau die Dichtigkeit krystallisirten Metalles erhalten, und die erwähnte Leichtig des geschmolzenen Regulus war offenbar nur Folge von Höhlun

Ein zweites Metallstück, gleichfalls zuvor geschmol wurde jetzt einem Drucke von 150,000 Pfd. ausgesetzt. I Herausnehmen aus der Form fanden wir es feinkörnig, obw noch deutlich blätterig; die Blättchen waren sehr klein gew den; es war sehr hart und gut zusammenhängend, trennte jedoch leicht in verschiedene Lagen.

Das spec. Gew. betrug 6,698.

Der Versuch wurde nicht weiter fortgesetzt. Es erg sich daraus hinreichend, dass das Antimon im krystallisi Zustande dasselbe spec. Gew. zeigt wie im zusammengepr ten, und dass es im geschmolzenen Zustande, indem es in l nen Massen erstarrt, leicht kleine Höhlungen zeigt, welche Dichtigkeit scheinbar vermindern.

Da die Zahl 6,698 niedriger ist als die, welche als spec. Gew. von den besten Beobachtern dem Antimon zu schrieben wird, so wünschten wir auch *das wirkliche Gewicht des reinen Antimons* zu erfahren. Die Zahlen, w che angegeben werden, weichen von einander ab, wie man folgender Uebersicht ersehen wird:

Musschenbroeck	6,850
Bergmann	6,860
Boeckmann	6,723
Karsten	6,700
Breithaupt	6,610
Brisson	6,702.

Wir bereiteten uns mit Sorgfalt chemisch reines Metall gossen aus demselben kleine Stangen, welche krystallinisch starrten; diese zeigten in drei Versuchen übereinstimmen 16° C. 6,715.

Aus diesem Metalle wurde ein grösseres Stück zusam geschmolzen, dessen spec. Gewicht wir jetzt zu 6,708 fa Als dasselbe jedoch in einer stählernen Form so lange l gehämmert worden war, dass das zermalmte Metall w

seine Cohäsion erhalten hatte, fanden wir das spec. Gewicht zu 6,714.

Wir können also wohl diese Zahl 6,715 als die richtige für das spec. Gew. des Antimons halten.

III. Wismuth.

Die Versuche mit dem Wismuth wurden auf eine ganz ähnliche Weise angestellt.

Auch hierzu benutzten wir kein chemisch reines Metall, dessen spec. Gewicht wir besonders ausmittelten.

Das spec. Gew. des rohen Metalles fanden wir zu 9,783.

Darauf wurde das Metall einem Drucke von 100,000 Pfd. ausgesetzt. Es hatte dabei seine krystallinische Structur völlig behalten und war noch eine völlig feste Masse. Das spec. Gew. betrug jetzt aber nur noch 9,779.

Wir glaubten, einen Wägungsfehler begangen oder die Temperatur nicht gehörig beachtet zu haben, fanden jedoch bei der sorgfältigsten Wiederholung für beide Werthe ganz dieselben Zahlen. Als darauf das Metall einem Drucke von 150,000 Pfd. ausgesetzt wurde, fiel sein spec. Gew. auf 9,655.

Wir glaubten, durch einen noch stärkern Druck diese sonderbare Erscheinung noch deutlicher hervorrufen zu können, Als jedoch ein Druck von gegen 200,000 Pfd. angewandt wurde, sprang der äussere Ring des Apparates und das Metall spritzte förmlich in die dadurch gebildeten Risse. Es besass nun die Dünne von starkem Papier, war sehr spröde, auf dem Bruche ganz wie grauer Stahl aussehend und selbst unter dem Mikroskope kaum Krystallisation zeigend. Das spec. Gew. war hier bis auf 9,556 gesunken.

Wir kennen keine Erscheinung dieser Art, wenn wir die Veränderung des spec. Gew. von Mineralien durch Schmelzen abrechnen wollen. Das spec. Gew. des chemisch reinen Wismuths fanden wir bei 19° C. und 750 Mm. aus einem 16,246 Gr. schweren Stück zu 9,799. Brisson und Hatchett fanden es zu 9,822, Harepath zu 9,833. Durch Hämmern kann es, was mit der obigen Angabe in directem Widerspruche zu stehen scheint, nach Berzelius bis auf 9,8827 gebracht werden. Schon Musschenbroeck hat diese Gewichtszunahme beobachtet.

Aus der Untersuchung dieser drei Metalle ergiebt sich also, dass, abgesehen von der sonderbaren Erscheinung bei dem Wismuth, die Metalle ihre Dichtigkeit durch Pressen nicht wesentlich zu verändern scheinen. Von den übrigen Metallen, welche wir noch untersucht haben, werden wir in der folgenden Abhandlung Rechenschaft ablegen, und bemerken hier nur, dass fast keins derselben eine Ausnahme von den bei dem Kupfer gefundenen Erscheinungen macht.

XXXIII.

Ueber die Galvanographie.

Von

J A C O B I.

(Aus einem Berichte an die Academie der Wissenschaften in St. Petersburg. *Bullet. scientif. X. No. 6.*)

Die Academie wird sich der ersten, schön gelungenen galvanographischen Specimina erinnern, welche ich die Ehre hatte ihr in der Sitzung vom 7. August 1840 im Namen Sr. Kaiserlichen Hoheit des Herrn Herzogs von Leuchtenberg vorzulegen. Sr. Kaiserliche Hoheit hatten Zeichnungen verschiedener Art, theils auf polirtem Kupfer, theils auf silberplattirten Platten ausgeführt und sich hierzu einer Auflösung von Damaraharz in Terpentinöl bedient. Eine galvanoplastische Copie dieser Platten lieferte unmittelbar eine zum Abdrucke fertige Gravirung der Originalzeichnung. Diese schöne und wichtige Anwendung der Galvanoplastik eröffnete den zeichnenden Künsten ein neues und weites Feld, denn in der That hatte sich hierdurch eine ganz eigenthümliche Kunsttechnik gebildet, über welche sich Sr. Kaiserliche Hoheit in einem spätern Schreiben an mich folgendermaassen ausdrückte:

„Die vielfältig von mir angestellten Versuche haben mir bald bewiesen, dass man hierbei zu einem eigenthümlichen, vom Kupferstich und Holzschnitte wohl zu unterscheidenden künstlerischen Producte gelangen kann. Es kommt der englischen Tuschmanier am nächsten, ja es geht mit ihr ganz parallel. Bei allen diesen Versuchen hatte ich es auch am geeignetsten gefunden, die Zeichnungen auf der Metallplatte in

Tuschmaler auszuführen. Aber ich habe auch mehrere solcher Zeichnungen rein linear gehalten, und dann stand in der That der Abdruck auch den besten Holzschnitten nicht nach."

Statt des Damaraharzes bediente sich Sr. Kaiserliche Hoheit später des gewöhnlichen englischen Lacks, der auf den ganz unvorbereiteten polirten Metallplatten mit der Feder aufgetragen wurde. Auf diese Weise sind die hier vorliegenden, mit flüchtiger Hand hingeworfenen Schriften und Zeichnungen entstanden, aus denen man ersieht, dass auch die feinsten Züge sich reproduciren lassen.

Aber ausser dem künstlerischen und technischen Interesse der Galvanographie war es nicht minder das physikalische Phänomen, das sie begleitet, welches die Aufmerksamkeit Sr. Kaiserlichen Hoheit besonders auf sich zog, und das darin besteht, dass auch nichtleitende Flächen sich allmählig und in vollkommenster Regelmässigkeit mit Kupfer bedecken. Dieses Phänomen, und wie es vor sich geht, ist eigentlich nicht so leicht zu erklären, als es wohl den Anschein haben möchte, denn es ist dabei an ein allmähliges Ueberwachsen der nicht leitenden Reliefpartien von unten herauf keinesweges zu denken. Die Beobachtungen, welche Sr. Kaiserliche Hoheit im Laufe seiner Versuche gemacht hatten, führten Hochdenselben zu folgenden erklärenden Bemerkungen:

„Es war durchaus nicht nöthig, die nichtleitende Zeichnung mit einem leitenden Ueberzuge oder metallischen Hauche zu überziehen, denn die galvanische Praecipitation ging auch ohne diese Armatur vollkommen vor sich, indem in den ersten 24, 48 oder 72 Stunden die blanke Platte sich rasch überzog, an Dicke wuchs und in dem Maasse, als diese Dicke das Niveau der einzelnen Reliefpartien um etwas überschritten hatte, auch auf diese successiv die Praecipitation begann. Es waren somit bei der Bildung meiner galvanographischen Platten drei Epochen sehr genau zu unterscheiden."

„Zuerst nämlich das gleichzeitige Ueberziehen der blanken Platte an allen ihren leitenden Puncten — Praecipitation mit Unterbruch — *interstitial praecipitation.* — In der zweiten Epoche das successive Ueberwachsen der nicht leitenden Zeichnung, wobei die seichteste Reliefstelle die zuerst überzogene, die höchste Reliefstelle aber die zuletzt überwachsene

war. — Erst in der dritten Epoche ging das Wachsen gleichzeitig und gleichmässig auf allen Puncten vor sich, denn die galvanische Strömung traf überall nur auf metallische Puncte — *praecipitation simultanée.*“

In der That bieten die galvanographischen Platten eine von den gewöhnlichen galvanoplastischen Abdrücken verschiedene und auffallende Gestaltung dar. Bei diesen letzteren, wo das Original aus metallischen oder leitenden Oberflächen besteht, sieht man nämlich selbst bei beträchtlicher Dicke, an der Hinterseite, genau die dem Originale entsprechenden Erhöhungen und Vertiefungen, welche also die Contreformen der Vorderseite sind. Bei den galvanographischen Platten dagegen, welche ich die Ehre habe der Section vorzulegen, sind auf der Rückseite die Lineamente der Vorderseite, jedoch in derselben Ordnung, also umgekehrt wie in der Originalzeichnung, sichtbar. Die Erhabenheiten der Zeichentinte geben entsprechende Vertiefungen, nicht nur auf der Vorderseite, sondern auch auf der Rückseite der galvanoplastischen Copien.

Ich lege der Academie noch einen andern interessanten Versuch vor, den Sr. Kaiserliche Hoheit im Laufe des vorigen Sommers in Zarskoe-Selo angestellt hatten. Statt nämlich die blanke Metallplatte, auf welcher sich die Zeichnung oder Schrift befand, als Kathode zu gebrauchen, verband Sr. Kaiserliche Hoheit dieselbe mit dem Kupferpole der Batterie, so dass sie die Stelle der Anode vertrat; auf diese Weise wurde die ganze übrige Platte galvanisch geätzt, und nur die beschriebenen Theile erhielten sich und bildeten so eine erhabene Zeichnung, die gleich den Holzschnitten in der Buchdruckerpresse abgedruckt werden konnte. Es ist hierdurch noch eine andere galvanographische Manier gegeben, welche nicht minder einer weitern Vervollkommnung fähig zu sein scheint und bestimmten Zwecken als intermediär entsprechen könnte. Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass es der galvanischen Kraft gleichgültig ist, ob sie bei einer flüchtigen Zeichnung oder Schrift oder bei Meisterwerken der Kunst oder Kalligraphie auf die ihr eigenthümliche und gesetzmässige Weise ihre Thätigkeit beurkundet. Ich bemerke noch, dass Sr. Kaiserliche Hoheit die Jahreszahl 1841 auf der letztern Platte erst hinzugefügt hatten, nachdem der Process bereits zwei Tage lang in Thä-

tigkeit gewesen war und die Oberfläche ein zerflossen moiréeartiges Ansehen erlangt hatte. Die Wirkung selbst wurde hierauf nur noch einige Stunden hindurch fortgesetzt.

War nun auf diese Weise die Anregung zur Galvanographie schon früher gegeben worden, so konnte es nicht ausbleiben, dass geschickte Zeichner und Künstler verschiedenster Art sich damit beschäftigten und diese neue Kunst nach Möglichkeit zu vervollkommnen und sich ihrer zu bemächtigen, emsig bemühten. So ist es mir denn sehr erfreulich, dass ich der Academie, welche der Entwickelung der Galvanoplastik von ihrem Beginne an so lebhaftes Interesse schenkte, Galvanographien vorzulegen im Stande bin, welche die Erwartungen vollkommen rechtfertigen, die gleich nach dem Gelingen der ersten Versuche gehegt wurden. Die vorliegenden Blätter, die ich der gütigen Mittheilung des Königlich Dänischen Gesandten am hiesigen Hofe, Hrn. Grafen von Rantzau verdanke, sind Abdrücke von Kupferplatten, die vom Königlich Dänischen Artillerie-Hauptmann Herrn Hoffmann nach der obigen Methode angefertigt worden sind und die, was die Schärfe und Reinheit der Züge betrifft, alle Anforderungen vollkommen befriedigen, die man an eine mit der Feder ausgeführte Linearzeichnung oder an eine Lithographie zu machen berechtigt ist. Die Tinte, deren sich Herr Hoffmann bedient, ein Gegenstand, worauf es hierbei am meisten ankommt, ist bis jetzt noch unbekannt, indessen ersieht man aus den Abdrücken, dass dieselbe für Linearzeichnungen manche Eigenschaften besitzen muss, welche den bis jetzt gewählten Materialien, die mehr der Tuschmanier entsprechen, fehlen. Herr Hoffmann sagt hierüber, dass es ihm im letztverwichenen Frühjahre nach vielen Versuchen gelungen sei, eine Substanz zu finden, die so vorzüglich in der Feder fliesst, dass sich damit eben so zierlich wie mit Tusche auf Papier zeichnen und schreiben liesse. Der Erfinder giebt folgende Vortheile an, welche dieses Verfahren vor dem gewöhnlichen Kupferstechen und der Lithographie darbietet.

1) Dass man auf der Metallplatte nicht verkehrt zu zeichnen oder zu schreiben braucht, so dass folglich ein jeder Zeichner dazu verwendet werden kann, und es ist klar, dass er den Kupferstecher in demselben Verhältnisse übertrifft, als er selbst

ein tüchtigerer Zeichner oder Kalligraph ist, denn die Abdrücke sind ein vollkommnes Bild seiner Arbeit.

2) Dass die Ueberführung in Kupfer in ungleich kürzerer Zeit und folglich mit weit geringeren Kosten geschieht.

3) Dass ein jeder Fehler im Zeichnen sich mit der äussersten Leichtigkeit berichtigen lässt, ohne dass die Platte dadurch im allergeringsten leidet, was natürlicher Weise auf die Stimmung des Zeichners während der Arbeit von sehr vortheilhafter Wirkung ist.

Von den Gegenständen zu schliessen, auf welche Herr Hoffmann bis jetzt seine galvanographische Methode angewandt hat, scheint dieselbe besonders für kalligraphische, topographische und architektonische Arbeiten geeignet zu sein.

Nach diesen Bemerkungen und nach der Anerkennung, die der Erfinder dieser besondern galvanographischen Tinte in seinem Lande erhalten hat, scheint es nicht wahrscheinlich, dass bei den vorliegenden Platten der Grabstichel irgend eine Nachhülfe geleistet hat; eben so lässt sich voraussetzen, dass keine besondere Geschicklichkeit, als eben nur die des Zeichnens, oder keine besonderen weitläufigen Vorbereitungen nöthig seien, um dieses Verfahren in Ausübung zu bringen. Wenn auch für die Werke der höhern Kunst der Grabstichel so leicht nicht wird ersetzt werden können, so ist es doch gerade die oben bezeichnete Sphäre, welche die ausgebreitetste ist und eine grosse Menge von Kräften in Anspruch nimmt. Auch unsere Academie ist hierbei lebhaft interessirt, denn sie wird künftig nicht nöthig haben, bei Herausgabe von Werken, die von derartigen Zeichnungen oder Karten begleitet sind, die oft enormen Kosten des Kupferstichs fürchten zu müssen. Ich will nur an die Zeichnung der Instrumente der Pulkowaer-Sternwarte erinnern, wovon sich ohne Zweifel auf diese Weise die Kupferplatten ungleich wohlfeiler, als es bisher möglich war, und eben so schön werden herstellen lassen. Die Herren Orientalisten unserer Academie sind, wie ich glaube, schon ohnediess genöthigt, sauberere und correctere Manuscripte, als wir Anderen es gewöhnlich thun, zum Drucke einzureichen. Vielleicht werden sie künftig überhaupt nur nöthig haben, auf Kupfer zu schreiben, um sich gravirte Platten für wenig mehr, als die Kosten des Materials betragen, zu verschaffen. Im Ressort des

Ministeriums der Volksaufklärung sind, wie ich glaube, ebenfalls mehrere Arbeiten im Gange, die den Grabstichel in Anspruch nehmen und die vielleicht theilweise durch das Verfahren des Hrn. Hoffmann ersetzt werden könnten.

XXXIV.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft.

Von

LEBLANC.

(Compt. rend. Juin 1842. p. 862.)

In den meisten Fällen ist zugleich Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure mit Hülfe der neuen, von Dumas und Boussingault angewandten analytischen Methoden bestimmt worden. In den anderen Versuchen begnügte man sich, die Kohlensäure durch ein Verfahren zu bestimmen, welches bis auf einige Veränderungen den bekannten Aspirationsapparaten von Brunner und Boussingault ähnelt.

Der Verf. giebt mit nachstehenden Worten einige allgemeine Betrachtungen, die ihm aus den erörterten Versuchen hervorzugehen scheinen.

1) Ohne läugnen zu wollen, dass verschiedene Ursachen dazu beitragen können, eine begrenzte Atmosphäre ungesund zu machen, giebt doch der Verf. als eine durch die Versuche entschiedene Thatsache an, dass das fast immer bestimmbare Verhältniss von Kohlensäure, das sich in bewohnten und verschlossenen Räumen findet, mit dem wahrscheinlichen Grade der Unzuträglichkeit wächst und beinahe das Maass derselben abgeben kann. Je höher sich die Menge der Kohlensäure erhebt, für desto dringender darf man die Nothwendigkeit einer Lufterneuerung ansehen. Wenn in Folge der Respiration dieses Verhältniss 1 p. C. erreicht, so würde ein Aufenthalt der Menschen in solcher Atmosphäre keine Verlängerung dulden, ohne bald ein entschiedenes Gefühl von Unwohlsein hervorzurufen; die Ventilation wird unerlässlich, wenn man will, dass das Athmen seine normalen Bedingungen vorfinde.

2) Die Ventilationsversuche geben, unabhängig von jeder vorgefassten theoretischen Ansicht, die Zahl von 6—10 Cb.M. als Luftmenge, die man stündlich einem Menschen darbieten muss, wenn man sein Athmen in den gewohnten Bedingungen erhalten will. Diess ist das Resultat zahlreicher Versuche, die unter der Leitung des Hrn. Peclet angestellt wurden.

Die Analyse lehrt uns, dass bei einem Ventilationssysteme, welches auf ein Verhältniss von 10—20 Cb. M. Luft jede Stunde auf jeden Menschen gegründet ist, die aus der Umgebung tretende Luft noch Kohlensäure-Mengen zwischen 2 und 4 Tausendtheilen zeigen kann. So ist es in der Deputirtenkammer.

3) Die Reinheit der Luft in einer ventilirten Umgebung kann nicht allein von der Menge abhängen, die in einer gegebenen Zeit zufliesst, sondern es muss auch die Art des Ein- und Austretens der Luft und mithin die Vertheilung derselben einen Einfluss auf ihre chemische Beschaffenheit äussern; das Ventilationssystem, welches am vollständigsten wäre und die vollkommenste Reinigung bewirken würde, ist dasjenige, wobei die ausgeathmete Luft von einer aufsteigenden Bewegung mit fortgeführt würde, welche ihre Rückkehr in die Zone der Respiration verhinderte. Diess scheint das Princip gewesen zu sein, das die englischen Baumeister in den Einrichtungen zur Herstellung einer wirksamen Ventilation im Hause der Gemeinen von Grossbritannien geleitet hat.

Die Oeffnungen zum Ein- und Austritte der Luft sind viel mehr vervielfältigt als in unseren ventilirten Sälen *).

4) Da man gewöhnlich die zum Ersatz bestimmte Luft bei der am wenigsten fühlbaren Temperatur zu nehmen strebt, so

---

*) Wenn von einem stufenweise erhöhten Saale die Rede ist, so werden vielleicht einige Veränderungen in dem Verfahren der Ventilation nothwendig; wenn alle Luft durch den untern Theil zufliesst, so kann es sich treffen, dass einige der Anwesenden sich durch einen zu starken Strom belästigt fühlen, während der andere Theil, der auf den höheren Bänken sitzt, Unbehaglichkeit empfinden könnte, da die Producte der Respiration nicht völlig ausgetrieben werden. Solche Wirkungen zeigen sich zuweilen in der Deputirtenkammer, wenigstens muss man es glauben nach dem häufigen Probiren, das der Heizer ausführen muss, um die Ventilation so zu leiten, dass er damit allen Anforderungen Genüge leistet.

hätte man dieselbe in Kellern unter der Erde aufzufangen. Als es sich darum handelte, die Mittel zur Ventilation der Pairskammer festzustellen, hatte Hr. Talabot sogar daran gedacht, die Luft aus den Steinbrüchen unter dem Quartier St. Jacques herzuleiten. Wenn dieser Ingenieur seinen Vorschlag in's Werk gesetzt hätte, so begreift man, wie wichtig es gewesen wäre, sich von der Natur der aus einer solchen Quelle kommenden Luft zu überzeugen, die schon von vorn herein zu viel Kohlensäure könnte enthalten haben.

Ich überlasse Anderen die Sorge, zu bestimmen, welcher Verbesserungen die Ventilationsverfahren noch fähig wären, und beschränke mich darauf, anzugeben, welchen Vortheil man, wie mir scheint, aus der Bestimmung der Kohlensäure ziehen kann, um in einem gegebenen Augenblicke und in gegebener Lage die chemische Beschaffenheit der Luft zu erkennen; man wird auf diese Weise eine Art Reagens haben, das nützliche Maassangaben für eine wohlverstandene Ventilation liefern kann.

5) Die von Hrn. Peclet angegebenen Zahlen zeigen eine gewisse Uebereinstimmung mit den Resultaten des Hrn. Dumas über das Athmen der Menschen; wir finden nämlich durch Rechnung nach den Angaben von Dumas, dass 3 Cb. M. zugeführte Luft für jeden Menschen in der Stunde 4 Tausendtheile Kohlensäure, oder 6 Cb. M. 2 Tausendtheile Kohlensäure enthalten.

Die Menge der Kohlensäure ist aber in der Praxis nicht immer auf diese Zahl reducirt, weil die Vertheilung der frischen Luft in den ventilirten Räumen, die ich untersucht habe, ungleich ist.

In der Deputirtenkammer ist die Menge der Kohlensäure in der Luft, welche aus den Abzugskaminen strömt, 2 oder 3mal so gross als die Rechnung angeben würde, wenn man die Luft bei ihrem Eintritte als vollkommen rein ansieht und annimmt, dass dieselbe nur einmal durch die Lungen geht. Dieses Verhältniss wurde zu 0,0025 gefunden, wobei die Ventilation 18 Cb. M. für die Person in jeder Stunde lieferte. Man kann also erwarten, bis gegen 5 Tausendtheile Kohlensäure anzutreffen, wenn die Ventilation ihr Minimum erreicht. Daraus schliessen wir, dass das Verhältniss von 5 Tausendtheilen Kohlensäure, wie es durch Respiration in einem eingeschlossenen

Raume hervorgerufen wird, ein Verhältniss ist, das man nicht überschreiten darf. Während des Sommers, wo die Temperatur im Saale 20° C. beträgt, ist es nicht selten, dass die Anwesenden eine Ventilation von 16—18 Cb.M. in der Stunde kaum zureichend finden.

6) Handelt es sich von bewohnten geschlossenen Räumen, welche keine Ventilationsapparate und Kamine haben, so beweist die Erfahrung, dass man nicht auf eine sehr wirksame Lufterneuerung mittelst der Verbindungen von Fenstern und Thüren rechnen darf. Am öftersten reduciren diese allerhöchstens die Veränderung auf die Hälfte dessen, was sie bei sonst ganz gleichen Umständen in einem vollständig verschlossenen Raume betragen würde. Wenn der geschlossene Raum keine Luftlöcher haben soll, so wird es nöthig sein, seine Capacität nach denselben Grundlagen wie vorhin zu bestimmen. So müsste ein Schlafzimmer, welches 50 Personen 8 Stunden lang beherbergt und verschlossen bleibt, $6 \times 8 \times 50 = 2400$ Cb.M., oder ungefähr 50 Cb.M. für jeden, die Nacht enthalten. Nach Verlauf dieser Zeit würde die Lufterneuerung nothwendig.

7) Es bedarf nur eines Blickes auf die unserem Berichte beigefügte Tabelle, um wahrzunehmen, dass mehrere Hospitalsäle eine Räumlichkeit haben, die weit entfernt ist, mit ihrer Bevölkerung im Verhältnisse stehen. In einem Dachschlafzimmer der Salpêtrière beträgt die Luftmenge in der Stunde auf das Individuum nur 1,5 Cb.M. Ich könnte ein Schlafzimmer in einem Gefängnisse erwähnen, wo diese Zahl auf 0,7 Cb.M. sinkt. Aehnlich sind auch die Umstände, in denen sich das Amphitheater der Sorbonne befindet. Bei den ausgesprochenen Resultaten wird die Nothwendigkeit, solche Luftzugapparate einzurichten, in allen Fällen, wo die Umstände sich der Ausführung grossartiger öffentlicher Gebäude, die bestimmt sind, eine starke Menschenzahl zu fassen, widersetzen, im Interesse der Gesundheit erwiesen scheinen.

Würde nicht auch in Rücksicht auf den Gesundheitszustand der Hospitäler die ununterbrochene Erneuerung der durch so viele Ursachen verdorbenen Luft entschiedene Vorzüge vor dieser periodischen Ventilation haben, zu der man seine Zuflucht nehmen muss und die man durch Oeffnen der Fenster bewirkt, wie gross auch die Strenge der äussern Temperatur sei?

Die Bedingungen des Aufenthaltes der Arbeiter in vielen Werkstätten und Fabriken würden gleichfalls ein Gegenstand trauriger Bemerkungen sein. Wie viele traurige Beispiele physischer und moralischer Verschlechterung könnte man nicht citiren, deren Hauptursache in den verderblichen Bedingungen des Mediums liegt, in welchem diese Menschen leben müssen?

8) Die Fragen, welche sich an die Gesundheit der Militairställe knüpfen, haben seit mehreren Jahren die Aufmerksamkeit der Regierung auf sich gezogen. Die durch Analysen gewonnenen Resultate, welche ich in meinem Berichte mitgetheilt habe, scheinen mich zu dem Schlusse zu berechtigen, dass die zuletzt als nothwendiges Maass für ein Pferd vorgeschlagenen Zahlen in Wahrheit zu klein sind. Wendet man auf die Respiration eines Pferdes die Betrachtungen an, welche sich auf die Respiration eines Menschen bezogen, und geht man dabei von Versuchen aus, so wird man genöthigt sein, die Luftmenge, die in einem geschlossenen Stalle jedem Pferde in der Stunde muss zugeführt werden, auf 18—20 Cb.M. festzusetzen. Wenn der Stall nicht geschlossen ist, können diese Dimensionen geringer genommen werden. Die Analyse der Luft in dem Stalle der alten Reitbahn an der Kriegsschule beweist, dass dieser in solchem Betrachte die Bedingungen vollständig erfüllt.

9) Was die Anwesenheit miasmatischer Stoffe in der eingeschlossenen Luft betrifft, so waren die Resultate der Analyse negativ; man bemerkte keine wahrnehmbare Färbung der Schwefelsäure oder des Kali's, keine merkliche Einwirkung auf essigsaures Blei; was das Sumpfgas anbetrifft, so kann, wenn es überhaupt in diesen Atmosphären existirt, die Menge desselben die in der gewöhnlichen Luft enthaltene nicht übersteigen.

Die Bestimmung der miasmatischen Stoffe, deren Dasein in der Luft man annimmt, bietet einige Schwierigkeiten in der Ausführung, unabhängig von der Vermehrung der in der Analyse anzuwendenden Luftmasse, denn, um den Wasserstoff als Wasser zu bestimmen und den Kohlenstoff als Kohlensäure, müsste man mit einem Gase arbeiten, das vorher wasserfrei und kohlensäurefrei gemacht ist; nun würden aber in diesem Falle Kali oder Schwefelsäure die fraglichen Stoffe entweder absorbiren oder zerstören, und man kann daher nur durch ganz besondere Verfahrungsarten ein Resultat zu erlangen hoffen, und

das um so mehr, da man so beträchtliche Luftmassen anwenden muss, wie es Dumas und Boussingault in ihren neuesten Luftanalysen angeben.

10) Die Analysen künstlicher Atmosphären deuten darauf hin, dass die Menge Kohlensäure, welche ein Mensch ertragen kann, ohne augenblicklich zu unterliegen, sehr beträchtlich ist, wenn man nach den an Thieren beobachteten Wirkungen schliessen darf. Das Leben eines Hundes kann einige Augenblicke in einer Atmosphäre dauern, welche 30 p.C. Kohlensäure und 70 p.C. gewöhnliche Luft enthält, wo also das Gemenge noch 16 p.C. Sauerstoff hat.

Der Widerstand gegen Asphyxie unter diesen Umständen ist um so geringer, je höher die eigenthümliche Temperatur des Thieres ist.

In einer Atmosphäre, welche 5 oder 10 p.C. Kohlensäure enthält, verlöscht eine Kerzenflamme; das Leben kann noch bestehen, aber das Athmen ist beschwerlich und die warmblütigen Thiere erleiden schon grosse Unbehaglichkeit.

Man hat mehrfach Gelegenheit gehabt, wahrzunehmen, dass in den Bergwerken die Arbeiter noch leben konnten in einer Atmosphäre, wo schon die Verbrennung aufgehört hatte; aber die grosse Gefahr, welche mit dem Aufenthalte in einem solchen Medium verbunden ist, wird durch zu viele Unfälle bezeugt, als dass es noch nöthig sein sollte, bei diesem Umstande zu verweilen.

11) Man hat daher Grund, als schädlich eine Atmosphäre zu betrachten, in welcher die Kohlensäure in denselben Verhältnissen aufträte, als in der Luft, welche unsere Lungen ausathmen. Die Erfahrung lehrt selbst, dass unterhalb dieser Grenze die Respiration nicht mehr in normaler Weise vor sich geht. Man kann sich davon Rechenschaft geben, wenn man bemerkt, dass die Kohlensäuremenge mehr und mehr zunimmt nach Maassgabe der eingeathmeten und in den Blutumlauf übergeführten Luft, so dass in den Augenblicken, die dem Ausathmen vorhergehen, unsere Organe sich mit einem Gase in Berührung finden können, das beträchtlich stärker mit Kohlensäure beladen ist, als die unter gewöhnlichen Umständen ausgeathmete Luft. Erfahrung und die Theorie stimmen also darin überein, dass

unsere Organe von weniger als $\frac{1}{100}$ Kohlensäure angegriffen werden.

12) Kein einziger entscheidender Versuch existirte bis jetzt über die Veränderung der Luft, welche durch Kohlenfeuer erstickend geworden ist; ich war erstaunt, eine Atmosphäre zu treffen, welche so gegen 3 — 4 p. C. Kohlensäure enthält und augenblicklich tödtlich auf einen Hund von starkem Wuchse wirkt, während, um denselben Effect hervorzubringen, nicht weniger als 30—40 p. C. reine Kohlensäure nöthig gewesen wären. Die Wirkung war unabhängig von der Temperatur, auch geht der Tod dem Verlöschen einer Kerze weit voraus.

1 Kilogr. glühende Kohlen und noch mehr Kohle in freier Verbrennung kann die Luft eines geschlossenen Raumes von 25 Cb.M. tödtlich machen. Diese Resultate geben den schon seit längerer Zeit von mehreren Gelehrten über die Gefahren gewisser Heizmethoden dargelegten Betrachtungen, wie auch den neueren Beobachtungen Gay-Lussac's über ein neues in England eingeführtes Heizverfahren (dessen Erfolg darin bestand, dass die Producte der Kohlenverbrennung sich in den zu heizenden Raum ergossen) einen neuen Halt. Nicht blos kann die Atmosphäre durch die Bildung der Kohlensäure und das Verschwinden des Sauerstoffes erstickend werden, was zu dem Glauben verleiten könnte, dass kleine verbrannte Mengen unschädlich seien, sondern obendrein kann, wie man sieht, die Luft schnell verdorbene Eigenschaften in viel höherem Grade annehmen.

Wie soll man die vergiftende Kraft einer Atmosphäre, die unter diesen Umständen erstickend wird, erklären, da die Menge der Kohlensäure allein, so wie der beobachtete Sauerstoffmangel ungenügend sind, um die wahrgenommenen Wirkungen zu erklären?

13) Die Analyse hat die Anwesenheit von $\frac{1}{2}$ p. C. Kohlenoxyd und einiger Zehntausendtheile Kohlenwasserstoff herausgestellt *). Die gefährlichen Wirkungen des Kohlenoxyd- und

---

*) Wirklich konnte ein wenig ölbildendes Gas, wenn es vorhanden war, durch Schwefelsäure absorbirt werden.

Kohlenwasserstoffgases sind schon von einigen Beobachtern angegeben *).

Die durch die Analyse gegebene Menge dieser beiden Gase schien im ersten Augenblicke nicht im Stande, eine der thierischen Oekonomie schädliche Einwirkung auszuüben, aber einige Experimente an Thieren haben mir dargethan, dass selbst bei einer sehr unbedeutenden Menge das Kohlenoxydgas bösartige und selbst tödtliche Zufälle hervorrufen kann. So z. B. tödtet es bei einem Verhältnisse von 5 p. C. in der Luft einen Sperling augenblicklich; beim Verhältnisse von 1 p. C. kann es den Tod längstens nach 2 Minuten bedingen.

Das Sumpfgas dagegen bringt in einer viel längern Zeit bei 1 p. C. keine verderbliche Wirkung hervor, das ölbildende Gas, im Verhältnisse von einigen Hunderttheilen in der Luft verbreitet, bewirkt keine Zufälle.

Das Kohlenoxydgas scheint also die Hauptrolle bei den verderblichen Einwirkungen zu spielen, welche die Verbrennung der Kohlen bewirkt, und man muss sich beeilen, die Gefahren seiner Anwesenheit in der Luft hervorzuheben, über die man, so viel ich weiss, bisher noch nicht hinreichend aufgeklärt war, besonders wo von so unbedeutenden Mengen die Rede ist **). Man begreift sehr wohl, dass mit derselben Quantität wirklicher Kohle, die in einem Zimmer verbrannt wird, je nach der leichtern Verbrennlichkeit der Kohle und je nach dem Verhältnisse des Brennmaterials und der in gegebener Zeit damit zusammentreffenden Luft, man sehr abweichende Resultate wird beobachten können.

---

*) Samuel White verlor, als er einige Athemzüge in Kohlenoxyd gethan hatte, das Bewusstsein und wurde nur mit Mühe in's Leben zurückgerufen; man musste zu Sauerstoff-Einblasungen seine Zuflucht nehmen (*Bibl. brit. sciences et arts. XI.*). Auch Hr. Devergie steht nicht an, dieses Gas, gegen die Meinung von Nysten, als tödtlich zu betrachten. Das Kohlenwasserstoffgas kann nach Séguin, wenn $1/_{10}$ in der Luft ist, Ohnmachten bewirken.

**) Man findet in Devergie's *Traité de chimie légale* die Erzählung der schrecklichen und wahrhaft ausserordentlichen Zufälle, denen mehrere Leute zum Opfer wurden in einem Zimmer, wo gar keine Quelle der Ungesundheit obzuwalten schien; man entdeckte bald, dass diese Wirkungen von der langsamen unterdrückten Verbrennung eines Balkens herrührten, dessen Verbrennungsproducte in das Zimmer drangen.

Tabelle der Analysen eingeschlossener Atmosphären.

Orte, wo die Luft gesammelt wurde.	Sauerstoff in 1000 Th. trockner Luft.	Kohlensäure auf 1000 Th. trockner Luft.	Räumlichkeit des Zimmers in Cubikmetern.	Zahl der Individuen.	Dauer des Aufenthaltes od. des Verschlusses.	Luftvolumen f. das Individuum für die Dauer des Aufenthaltes.	Luftmenge od. Volumen für d. Individuum per Stunde.	Bemerkungen.
I. Büffon'sches Gewächshaus im *Jardin des plantes* (Abends).	230,1	0,0	273,7	—	St. 12 wenigstens.	Cb. M. —	Cb. M. —	Aequatorialpflanzen. Dieses Gewächshaus ist in einem zweiten eingeschlossen. Die Luft wurde um 6 Uhr Abends genommen. Insolation während $\frac{2}{3}$ des Tages.
II. Büffon'sches Gewächsh. im *Jardin des plantes* (Morg.).	229,6	0,1	273,7	—	24	—	—	Die Luft war genommen den andern Morgen 8 Uhr, am 10. Febr. 1842.
III. Chem. Amphitheater in der Sorbonne (vor der Vorlesung).	224,3	6,5	1000,0	400?	$\frac{1}{2}$ St.	—	—	Luft genommen bei Oeffnung einer Vorlesung des Hrn. Dumas.

Orte, wo die Luft gesammelt wurde.	Sauerstoff in 1000 Th. trockner Luft.	Kohlensäure auf 1000 Th. trockner Luft.	Räumlichkeit des Zimmers in Cubikmetern.	Zahl der Individuen.	Dauer des Aufenthaltes od. des Verschlusses.	Luftvolumen f. das Individuum für die Dauer des Aufenthaltes.	Luftmenge od. Volumen für d. Individuum per Stunde.	Bemerkungen.
IV. Chem. Amphitheater der Sorbonne (nach der Vorlesung).	219,6	10,3	1000,0	900	1,30	Cb. M. 1,1	Cb. M. 0,74	Luft genommen nach einer Vorlesung des Hrn. Dumas; die Thür des Auditoriums schlägt von selbst zu.
V. Schlafzimmer, am Morgen.	229,4	0,4	81,0	2	8,0	40,5	50	Luft im Winter gesammelt; Kamin im Zimmer; Luft genommen 1 Meter über d. Fussboden.
VI. Frauensaal in *Nôtre Dame du Rosaire à la pitié.*	229,1	0,8	1958,0	54	2,30	36,0	4,0	Die Luft wurde um 9 Uhr d. Morgens gesammelt, 2½ Stunden, nachdem die zur Erfrischung geöffn. Fenster geschlossen waren.
VII. Frauensaal in *Nôtre Dame du Rosaire à la pitié.*	227,2	2,8	1958,0	54	9,0	36,0	4,0	Die Luft wurde um 6 Uhr des Morgens gesammelt; 2 Stubenöfen brannten schwach d. Nacht hindurch. Die Luft wurde 1,50 M. oberhalb des Bodens genommen.

... Section der unheilbar Verrückten.	225,2	8,0	611,1	55	8,15	11,1	1,4	bei 0,60 M. über dem Boden genommen; schwere Atmosphäre; merkl. Geruch.
IX. Schlafzimmer in der Salpêtrière. Epileptische Wahnsinnige.	226,0	5,8	2417,0	121	9,0	19,9	8,3	Thür u. Fenster schlossen besser; sonst Alles wie im vorigen.
X. Saal im Asyl des zweiten Arrondissements (*préau*).	227,1	2,7	230,0	116 Knaben u. Mädchen v. 3—6 Jahr.	3,0	—	—	Unangenehmer Geruch. Die Thür war halb geöffnet. Genommen in der Höhe von 0,60 M.
XI. Saal in der *École primaire* des zweiten Arrondissements (mit vollem Luftzuge).	228,4	verloren	721,0	180 Knaben v. 7—10 Jahr.	4,0	—	—	Kein bemerklicher Geruch. Die Luft genommen in einer Höhe von 1,50 M. — Durch den Zuflusskamin kamen stündl. 1080 Cb.M. herein.
XII. In demselben Saale, mit unvollständ. Luftzuge.	—	4,7	721,0	180	4,0	—	—	Kein merklicher Geruch; die Luft genommen in der Höhe von 2,50 M., während durch den Zuflusskamin stündl. 837 M. zuströmten.

Orte, wo die Luft gesammelt wurde.	Sauerstoff in 1000 Th. trockner Luft.	Kohlensäure auf 1000 Th. trockner Luft.	Räumlichkeit des Zimmers in Cubikmetern.	Zahl der Individuen.	Dauer des Aufenthaltes od. des Verschlusses.	Luftvolumen f. das Individuum für die Dauer des Aufenthaltes.	Luftmenge od. Volumen für d. Individuum per Stunde.	Bemerkungen.
XIII. Derselbe Saal, durchaus verschlossen.	—	8,7	721,0	180	4,0	3,1	0,77	Die Oeffnungen für den Luftzutritt und die Oeffnungen, die mit dem Kamin in Verbindung standen, wurden verstopft, in der Stube nahm man Wärme wahr u. die Respiration beschleunigte sich. Innere Temperatur 18°, äussere 16°.
XIV. Deputirtenkammer. Inneres des Zuflusskamins	—	2,5	5000,0	600	2,30	—	—	Kein Geruch; 11000 Cb.M. strömen stündlich durch den Kamin.
XV. Komische Oper (*sal. Fav.*). Parterre.	—	2,3	5000,0	1000	2,30	—	—	Luft genommen 1 M. oberhalb des Niveau des Fussbodens. 80,000 Cb.M. strömen stündlich durch den Kamin des Kronleuchters.
XVI. Komische Oper (*sal. Fav.*). Die höchsten gewölbten Bogen.	—	4,3	5000,0	1000	2,30	—	—	Luft genommen im Plafond in dem Canal, der nach d. Kamin des Lustre geht.
XVII. Geschlossener Stall in der *École militaire.*	222,5	1,05	339,5	9 *chev. leg.* [illegible]	7,45	37,7	4,7	Ich habe selbst die Beobachtung des Verschlusses überwacht. Die Luft wurde in einer Höhe von 2 M. ge-

ungefähr 8 Quadratmeter.

Künstliche Atmosphären.

	Kohlensäure auf 1000.	Sauerstoff auf 1000.	Stickstoff auf 1000.	Kohlenoxyd auf 1000.	Wasserstoff auf 1000.	Bemerkungen.
Erstickende Luft durch Verbrennen von Kohle	46,1	191,9	756,2	5,4	0,4	Die Luft wurde in der Zone des Athmens des benutzten Hundes gesammelt, 10 Minuten nach seinem Tode und im Augenblicke des Verlöschens einer Kerze.
Eben solche	8,1	—	—	—	—	Diese Luft ist für einen Finken auf der Stelle tödtlich; die Flamme d. Lichtes wird nicht blass.
Erstickende Luft durch reine Kohlensäure	304,4	160,0	—	—	—	Luft in dem Augenblicke gesammelt, wo ein Hund sterben wollte.

XXXV.

Ueber den Siedepunct des Wassers in Gefässen von verschiedener Natur.

(Auszug eines Briefes von F. Marcet an Arago.)

(Compt. rend. T. XIV. p. 586.)

Bei der Untersuchung über die Ursachen der Verschiedenheiten, welche man bei der Siedehitze mehrerer Flüssigkeiten wahrnimmt, wenn sie sich in Gefässen von verschiedener Natur befinden, glaube ich dahin gelangt zu sein, aus dem Versuche folgende Thatsachen zu bestimmen.

1) Die Temperatur, bei welcher das destillirte Wasser in Glasgefässen siedet, liegt zwischen 100,20° und 102°, je nach den verschiedenen Umständen und zum Theil auch je nach der Beschaffenheit des Glases, das man dazu anwendet. In allen Fällen bleibt die Temperatur des Dampfes, der sich aus kochendem destillirtem Wasser entwickelt, das in Glasgefässen siedet, bemerkbar dieselbe und liegt beständig einige Centigrade unter der Temperatur des in einem Metallgefässe siedenden Wassers *).

2) Von welcher Beschaffenheit nun auch das Gefäss ist, welches man hierzu anwendet, so liegt die Temperatur des Wasserdampfes stets unterhalb der der siedenden Flüssigkeit, welche ihn bildet. Wendet man Glasgefässe an, so beträgt der Unterschied im Mittel 1,06°. Bedient man sich der Metallgefässe, so variirt er zwischen 0,15—0,20°. Es giebt nur eine einzige Ausnahme, nämlich da, wo das Gefäss, sei es nun Glas oder Metall, in seinem Innern mit einer dünnen Schicht Schwe-

---

*) Bei allen diesen Versuchen bediente ich mich langer cylindrischer und enger Gefässe oder Flaschen mit verlängertem Halse. Die Temperatur des Dampfes war in dem Augenblicke seiner Bildung genommen und wenigstens einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit. Die von mir angewandten Thermometer waren von Noblet construirt. Diese Thermometer, obgleich sehr empfindlich, gaben indessen ziemlich grosse Grade, so dass ich vermittelst einer Loupe 0,04° abschätzen konnte. Beim Abschätzen der Temperatur, sowohl der Flüssigkeiten als auch der Dämpfe, trug ich Sorge, keine der von den Physikern, welche sich mit diesen Arbeiten beschäftigt haben, anempfohlenen Vorsichtsmaassregeln zu vernachlässigen.

fel, Gummilack oder irgend einer andern ähnlichen Substanz, welche keine bemerkbare Adhäsion zum Wasser zeigt, überzogen ist. Nur in diesem Falle scheint mir die Temperatur des Dampfes genau dieselbe zu sein wie die der siedenden Flüssigkeit, die ihn erzeugt.

3) Die Temperatur des in einem Metallgefäss siedenden Wassers scheint mir, wie diess allgemein angenommen wird, nicht die niedrigste für einen bestimmten atmosphärischen Druck zu sein. Ich habe in der That bemerkt, dass, wenn man das Innere eines Metall- oder selbst auch eines Glasgefässes mit einer dünnen Schicht Schwefel, Gummilack oder irgend einer andern Substanz überzieht, welche weniger Moleculäradhäsion zum Wasser als zum Metalle hat, die Temperatur des in diesem Gefässe befindlichen siedenden Wassers um 0,20 — 0,25° niedriger ist, als unter denselben Umständen in einem gewöhnlichen Metallgefässe.

4) Ich habe erwähnt, dass in den Glasgefässen die Temperatur des siedenden Wassers innerhalb der Grenzen von 100,25° und 102° liege. Diese Behauptung ist nur dann vollkommen richtig, wenn man die Glasgefässe anwendet, so wie sie aus der Hand des Glasbläsers hervorgehen und die folglich noch keinen Gebrauch erfahren haben. Ich habe ferner bemerkt, dass in Glasgefässen das Aufbewahren gewisser Flüssigkeiten, die die Eigenschaft besitzen, die Unreinheiten, welche fast immer am Glase haften, aufzulösen, ja vielleicht in gewissen Fällen von der Beschaffenheit sind, durch ihre chemische Wirkung selbst den Moleculärzustand der Oberfläche des Glases zu verändern, auf eine eigenthümliche Weise wirkt, um das Sieden zu verlangsamen. Nimmt man daher einen Ballon oder einen neuen Kolben von grünem dünnem Glase, in welchem das Sieden etwa bei 100,50° stattfindet, lässt darin einige Stunden lang concentrirte Schwefelsäure stehen, wäscht hierauf den Ballon mehrmals mit kochendem Wasser aus, bis man sich von der vollständigen Reinheit des Wassers durch Anwendung des salzsauren Baryts überzeugt hat, und erhitzt alsdann darin nach und nach vermittelst einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge destillirtes Wasser bis zum Siedepuncte, so wird man folgende Erscheinungen wahrnehmen: (*A*) Es erheben sich vom Boden des Gefässes nur wenig oder gar keine

Luftblasen, welche man im Allgemeinen in dem Augenblicke bemerkt, wo das Wasser in einem gewöhnlichen Glasgefässe zu sieden beginnt. (*B*) Die Erscheinung des Singens ist kaum bemerkbar, oder wenigstens nur erst von 95° an. (*C*) Steht das Thermometer beinahe auf 100°, so bemerkt man nicht, wie in den gewöhnlichen Fällen, die zahlreichen Dampfbläschen, welche mit Geräusch von allen Theilen der innern Oberfläche des Gefässes aufsteigen. Das Thermometer bleibt nicht mehr stationär, wie diess gewöhnlich der Fall, wenn es einmal in's Sieden gekommen ist. In dem Augenblicke, wo das Thermometer 100° erreicht hat, sieht man eine kleine Menge grosser Dampfblasen sich bilden, welche mit Gewalt vom Boden des Gefässes sich losreissen und deren Erzeugung dazu beiträgt, dass das Thermometer nach und nach bis ungefähr 104° steigt. Verstärkt man die Flamme der Alkohollampe, so scheint man die Bildung des Wasserdampfes zu vermehren, die indessen immer nur sparsam stattfindet, und von den grossen Blasen oder dem Aufstossen (*bouffées*), welche sich von der Oberfläche der Flüssigkeit und aus deren Innern entwickeln, schienen die meisten vom Boden des Gefässes aufzusteigen. Bei jedem Dampfstosse sieht man das Thermometer um einige Zehntelgrade fallen, um bald darauf auf den Punct wieder zurückzukehren, wo der Stoss sich entwickelte. In diesem Augenblicke geschieht es nun, dass, wenn man plötzlich die Flamme der Weingeistlampe vermindert, das Sieden beinahe vollständig aufzuhören scheint, und das Thermometer steigt plötzlich bis zu 105°, ja zuweilen selbst bis 106°. Bei dieser erhöhten Temperatur verharrt das Wasser oft mehrere Secunden lang, ohne dass sich eine einzige Dampfblase entwickelt, oder ohne dass sich irgend Merkmale zu erkennen geben, welche gewöhnlich das Sieden charakterisiren. Wenn man nun, sobald das Wasser sich in diesem Zustande befindet, das kleinste Stück Eisenfeile hineinwirft, so fängt das Sieden mit einer ausserordentlichen Lebhaftigkeit wieder an; jedes Körnchen Metall wird ein Punct, von dem zahllose Dampfblasen aufsteigen, und bald darauf fällt das Thermometer auf ungefähr 100° zurück. Beschränkt man sich jedoch darauf, in die Flüssigkeit einen Metallflitter hineinzubringen, welcher darin schwimmen bleibt, so dass er nicht auf den Boden des Gefässes fällt, so ist die Wirkung weit

schwächer und meistentheils sinkt dabei dann das Thermometer nicht bis unter 103° herab.

Die Schwefelsäure ist nicht die einzige Flüssigkeit, welche einem Glasgefässe die Eigenschaft mittheilt, das Sieden des Wassers zu verzögern. Das concentrirte Kali bringt dieselbe Wirkung hervor, obgleich in einem geringern Grade. Ich glaube wahrgenommen zu haben, dass selbst das einfache Erhitzen eines neuen Glasgefässes bis zu einer Temperatur von 3—400° eine analoge Erscheinung hervorbringt; bei diesem Verfahren gelang es mir, wenigstens bei einem Versuche, den Siedepunct des Wassers bis auf 105° zu bringen. Das Wasser ist dann auch nicht mehr die einzige Flüssigkeit, welche diesen höhern Siedepunct annimmt, der Alkohol bietet eine Erscheinung gleicher Art dar. Nimmt man daher Alkohol von einem spec. Gewicht von 0,810 und bringt ihn in ein Gefäss, das vorher Schwefelsäure enthielt, so kann man ihn bis 82,5° erhitzen, während derselbe Alkohol in einem gewöhnlichen Gefässe bei 79° vollständig in's Sieden kommt.

Schliesslich beschränke ich mich nur noch darauf, zu bemerken, dass die meisten der oben angeführten Erscheinungen ihre Erklärung in der Moleculäradhäsion des Wassers zum Glase zu finden scheinen, eine Adhäsion, welche sich besonders nach dem Zustande dieser Substanz richtet und welche auf eine sehr bemerkenswerthe Weise sich vermehrt, sobald man dahin gelangt ist, alle die Unreinheiten und fremdartigen Stoffe fortzuschaffen. In Folge dieser Adhäsion, welche in einem weit höhern Maasse auftritt, wenn man durch die Wirkung der Schwefelsäure oder des Kali's dahin gelangt ist, das Glas von dieser Art Ueberzug oder von dem ganz feinen Staube, welcher meistentheils an seinen Molecülen mit grosser Kraft haftet, zu befreien, kann man das Wasser und den Alkohol bis zu einer weit höhern Temperatur erhitzen, als man bisher für möglich hielt, ohne dass das Thermometer bei dem constanten Puncte stehen bleibt, welcher das Sieden bezeichnet. Ich will noch hinzufügen, dass der Versuch genau eben so gelingt, wenn man, anstatt sich einer Alkohollampe zu bedienen, den Ballon mit destillirtem Wasser in einem Oelbade erhitzt, das man nach und nach bis zu der dem Siedepuncte nahe liegenden Temperatur bringt.

XXXVI.

Ueber die Dragonreihe.

Von

AUG. LAURENT.

(*Revue scientif. et industrielle. No. 31. Juillet 1842. p. 5.*)

Das Esdragonöl besteht fast ganz aus einem Oele, welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht.

Ich bereitete mir dieses Oel selbst durch Destillation von Esdragonblättern mit Wasser. Das käufliche schien mir nicht so rein zu sein als das meinige. Indessen stellte ich einen Theil meiner Versuche mit ihm an.

Nachdem ich dieses Oel einige Tage mit Chlorcalcium zusammengelassen hatte, unterwarf ich es der Destillation. Es fing gegen 200° zu sieden an. Das Thermometer stieg schnell bis gegen 206°, wo es während des grössten Theiles der Operation stehen blieb. Gegen das Ende stieg der Siedepunct noch weit höher. Nachdem ich die um 206° überdestillirte Portion besonders gesammelt hatte, rectificirte ich sie mehrmals, bis ihr Siedepunct constant blieb. Diese Portion des Esdragonöles besitzt folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, sehr flüssig, ihr Geruch und Geschmack sind dem des rohen Oeles ähnlich. Ihre Dichtigkeit ist bei 15° 0,945, und die Dichtigkeit ihres Dampfes im Vergleich mit der des Sauerstoffes = 7,60. In Aether löst sie sich in allen Verhältnissen auf, und mit Hülfe von Wärme löst sie sich in ihrem gleichen Volumen Alkohol auf.

Die Luft ist ohne Wirkung darauf.

Sie brennt leicht mit einer rothen russigen Flamme.

Von Chlor wird sie unter Entwickelung von Chlorwasserstoffdämpfen lebhaft angegriffen.

Das Brom verhält sich eben so.

Aetzkali äussert keine Reaction auf sie, selbst beim Sieden.

Durch Salpetersäure wird sie zersetzt, wobei sich verschiedene Verbindungen bilden.

Nordhäuser Schwefelsäure verbindet sich mit ihr unter Wärmeentwickelung und indem sie sich braun färbt. Bei hinreichender Säuremenge bildet das Oel mit der Säure eine harzige Substanz. Giesst man Wasser hinein, so wird das Harz

f der Oberfläche weiss, während es inwendig eine violette
rbe hat. Um es zu reinigen, wird es mit Wasser gewaschen,
chher in Aether aufgelöst und diese Auflösung in verdünn-
Alkohol gebracht, worin das Harz in weisslichen Flocken
derfällt, welche an einander kleben und eine harzige Masse
den, die durch Trocknen zerreiblich wird. Bei der Behand-
g mit Salpetersäure erzeugt es nicht dieselben Producte wie
s reine Oel. Beim Sättigen des sauren Wassers, woraus dieses
rz abgeschieden wurde, mit Baryt, kann man durch Abdam-
en ein Salz erhalten, welches beim Glühen ein Gemenge von
lfür und schwefelsaurem Salze zurücklässt.

Das der Analyse unterworfene Oel gab auf

I. 0,4665:

1,3820 Kohlensäure,
0,3730 Wasser.

II. 0,5588:

1,6640 Kohlensäure,
0,4450 Wasser.

Diess macht in hundert Theilen:

		Berechnet.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
C_{32}	= 2400,0	81,03	80,80	81,20
H_{42}	= 262,5	8,86	8,87	8,83
O_3	= 300,0	10,11	10,33	9,97
	2962,5	100,00	100,00	100,00.

Dragonsäure.

Giesst man gewöhnliche Salpetersäure auf Esdragonöl,
findet in der Kälte keine Reaction statt. Erwärmt man
er, so entsteht eine so lebhafte Gasentwickelung, dass, wenn
an die Operation mit einigen Unzen und in einem grossen
fenen Ballon vornimmt, dieser zersprengt werden kann. Um
ese beiden Körper auf einander reagiren zu lassen, muss man
eine grosse Retorte einen Theil Oel und eine geringe Menge
n Wasser giessen, nachher Wärme anwenden und nach und
ch zu verschiedenen Malen ungefähr drei Theile gewöhnli-
er Salpetersäure zusetzen. Das Oel wird immer dicker,
ht sich beträchtlich auf und erstarrt gegen das Ende der
peration fast ganz zu einer braunen harzigen, etwas krystal-

linischen Masse. Darauf entfernt man durch Wasser die überschüssige Salpetersäure und behandelt die harzige Substanz mit überschüssigem, mit Wasser verdünntem Ammoniak. Beim Sieden löst sich fast Alles auf, und es bleibt eine geringe Menge von einer braunen Substanz zurück, welche man noch mit Salpetersäure behandeln kann.

Die ammoniakalische Auflösung, welche rothbraun gefärbt ist, enthält drei in Wasser fast unlösliche Säuren und eine harzige Substanz.

Um die Säuren von einander abzuscheiden, muss man zuvor die braune Substanz entfernen.

Zu diesem Zwecke dampft man die Auflösung bis zur Sirupsconsistenz ab. Durch diese Operation entfernt man den Ueberschuss von Ammoniak und einen Theil desjenigen, von dem die braune Substanz aufgelöst gehalten wurde. Treibt man die Operation noch weiter, so können die Säuren gleichfalls Ammoniak abgeben und zum Theil mit der braunen Substanz in unlöslichem Zustande zurückbleiben. In diesem Falle muss der Rückstand in ein wenig Ammoniak aufgelöst und die Auflösung von Neuem abgedampft werden.

Man giesst Wasser auf das Gemenge, bringt es zum Sieden und filtrirt. Durch eine neue Abdampfung sucht man noch ein wenig von dieser braunen Substanz zu entfernen. Welche Sorgfalt man indessen auch bei dieser Operation anwenden mag, so bleibt immer eine geringe Menge davon aufgelöst, welche man zum Theil durch Thierkohle entfernt. Man kann alsdann zur Abscheidung der Säuren oder der Ammoniaksalze durch aufeinanderfolgende Krystallisationen in Wasser, Alkohol und Aether schreiten.

Beim Abdampfen der wässrigen Auflösung setzt sich eine grosse Menge eines in rhombischen Tafeln krystallisirten Salzes ab. Zuweilen erhält man statt dieser Tafeln Nadeln, welche die Säure des vorhergehenden Salzes sind. In diesem Falle muss man zu dem Gemenge ein wenig Ammoniak setzen und die Krystallisation wieder anfangen. Um dieses Salz zu erhalten, kann man auch das Gemenge in Alkohol auflösen, die Auflösung concentriren und krystallisiren lassen.

Diese rhombischen Tafeln sind dragonsaures Ammoniak, welches man vermittelst einer oder zweier Krystallisationen in

kohol reinigt. Um die Säure daraus zu erhalten, löst man in einem siedenden Gemenge von Alkohol und Wasser, und ihrend es warm ist, giesst man Salpetersäure hinein. Beim kalten setzen sich Nadeln von Dragonsäure ab. Sie werden siedendem Alkohol aufgelöst und nochmals umkrystallisirt.

Will man sie glänzend weiss erhalten, so muss man sie stilliren und sie nachher in Alkohol krystallisiren lassen.

Die Dragonsäure ist farblos, geruchlos und verändert sich cht an der Luft. Sie schmilzt gegen 175° und erstarrt beim kalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. Bei einer hern Temperatur wird sie sublimirt, indem sie schöne weisse adeln giebt, und kann völlig überdestilliren, ohne sich zu rändern. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verbrennt sie cht mit einer etwas russigen Flamme.

Sie besitzt einen kaum merklichen Geschmack. Siedendes asser löst davon ein wenig auf. In kaltem Wasser ist sie st unlöslich. Alkohol und Aether lösen sie ziemlich gut auf. le diese Auflösungen röthen die Lakmustinctur.

In Alkohol krystallisirt sie in Prismen, welche 1 bis 2 oll lang und völlig scharf und glänzend sind. Es sind schiefe ombische Prismen mit Winkeln von 114° und 66°. Die harfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft. Die Basis wird rch zwei Hauptflächen und drei andere kleinere Flächen verten.

Die sublimirten Krystalle haben dieselben Winkel.

Chlor, Brom und Salpetersäure wandeln sie in neue Verndungen um, auf die ich weiter unten zurückkommen werde.

Die Analysen wurden mit Kupferoxyd angestellt. Zuletzt urde ein Strom von Sauerstoffgas, nachher ein Strom von ckner Luft darüber geleitet.

I. 0,350 gaben:

0,807 Kohlensäure,
0,161 Wasser.

II. 0,350 gaben:

0,807 Kohlensäure,
0,164 Wasser.

III. 0,400 gaben:

0,187 Wasser.

IV. 0,371 Kohlensäure,
0,857 Wasser.

V. 0,3874 gaben:
0,8950 Kohlensäure,
0,1845 Wasser.

VI. 0,300 dragonsaurer Baryt, bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,158 schwefelsaures Salz, das 0,1037 Basis enthielt.

VII. 0,400 dragonsaures Silberoxyd liessen beim Glühen 0,166 Silberoxyd.

VIII. 0,400 dragonsaures Silberoxyd liessen beim Glühen 0,167 Silberoxyd.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel:

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{32} =	2400,0	63,15	62,80	62,80	—	63,00	63,07
H_{32} =	200,0	5,26	5,11	5,20	5,2	5,28	5,29
O_{12} =	1200,0	31,59	32,09	32,00	—	31,72	31,64
	3800,0	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00.

Die gefundenen Atomgewichte sind: VI. 1810, VII. 1805, VIII. 1785.

Wenn man das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure durch 2 dividirt und 1 Atom Wasser abzieht, so bleibt 1788 übrig.

Die vorige Formel lässt sich daher durch $C_{32}H_{28}O_{10}+2H_2O$, und die Silbersalze und Barytsalze durch $Dr+2MO$ darstellen.

Man wird weiter unten sehen, warum ich das Atomgewicht dieser Säure verdoppelt habe.

Bei Vergleichung ihrer Zusammensetzung mit der des Dragonöles sieht man, dass letzteres 7 Aequivalente Wasserstoff gegen 7 Aequivalente Sauerstoff ausgetauscht hat und dass von den sieben Aequivalenten des gebildeten Wassers 2 mit der neuen Säure in Verbindung geblieben sind.

$$C_{32}H_{42}O_3+O_{14}=(C_{32}H_{28}O_{10}+2H_2O)+5H_2O.$$

Das Esdragonöl ist neutral. Es verbindet sich weder mit Wasser noch mit Säuren oder Basen. Wenn man jedoch Wasserstoff gegen sein Aequivalent Sauerstoff austauscht, so bildet es eine Säure. Schon seit langer Zeit gehe ich damit um, zu beweisen, dass, wenn ein Körper Wasserstoff gegen sein Ae-

quivalent Sauerstoff, Chlor u. s. w. austauscht, die Eigenschaften des neuen Körpers mit den Eigenschaften desjenigen Analogie haben, von dem er regelmässig herstammt, kurz, dass die Eigenschaften der Körper vielmehr von der Anordnung der Atome als von ihrer Natur abhangen. Die Umwandlung des Esdragonöles in Dragonsäure würde das Gegentheil beweisen. Es fragt sich aber, ob man annehmen kann, dass die Dragonsäure dieselbe Constitution wie das Oel hat. Eben so fragt es sich, ob, wenn sich das Bittermandelöl in Benzoësäure umwandelt, hierbei Substitution stattfinde.

Um diese Fragen zu beantworten, müsste man zuerst die Constitution der wasserhaltigen Säuren kennen und wissen, ob es Wasserstoffsäuren sind.

Nimmt man die Theorie der Wasserstoffsäuren an, so kann man leicht erklären, warum das Benzoylhydrür unter dem Einflusse der Salpetersäure zuerst Benzoësäure giebt, indem es seine Eigenschaften ändert, nachher Nitrobenzinsäure, deren Eigenschaften denen der Benzoësäure analog sind. Wenn die Constitution des Benzoylhydrürs durch $C_{14}H_{10}O_2 + H_2$ dargegestellt wird, so wäre die der Benzoësäure $C_{14}H_{10}O_4 + H_2$ und die der Nitrobenzinsäure $C_{14}H_8(N_2O_4)O_4 + H_2$.

Aus demselben Grunde würde das Esdragonöl bei seiner Umwandlung in Dragonsäure 5 Aequivalente Wasserstoff gegen 9 Aequivalente Sauerstoff austauschen. Da die Constitution der Säure in keiner Beziehung zu der des Oeles steht, so kann zwischen ihren Eigenschaften keine Analogie stattfinden.

Dragonsaures Ammoniak.

Dieses Salz krystallisirt in Tafeln, welche dem geraden Prisma mit rhombischer Basis angehören. Die Winkel der Basis betragen 84° und 96°. Die Kanten der Basen werden durch kleine Seitenflächen ersetzt, welche 164° 30′ gegen einander geneigt sind. Die verticalen scharfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft.

100 Theile dieses Salzes, bei einer Temperatur von 80° bis 99° in den luftleeren Raum gebracht, verlieren 11 Theile, und es bleibt Dragonsäure zurück. Man könnte es daher durch folgende Formel darstellen:

$$C_{32}H_{28}O_{10} + 2H_8N_2O.$$

$C_{32}H_{28}O_{10}$	=	3575	—
$2H_6N_2$	=	425	10,8
$2H_2O$	=	225	—
		4225	100,0.

Es würde sich nur Ammoniak im luftleeren Raume entwickeln. Das dragonsaure Ammoniak, in Metallauflösungen gegossen, bildet gewöhnlich krystallisirte Niederschläge.

Chlorbaryum. Im ersten Augenblicke entsteht kein Niederschlag. Nach einigen Minuten setzen sich rhombische Blättchen ab. Wenn man den dragonsauren Baryt direct aus der Säure und Basis durch Sieden bereitet, so setzen sich beim Erkalten zuerst Nadeln, nachher rhombische Blättchen ab.

Chlorstrontium. Anfangs kein Niederschlag. Allmählig bilden sich rechtwinklige oder sechseckige, sehr glänzende Blättchen.

Chlorcalcium. Es giebt sogleich einen Niederschlag. Im verdünnten Zustande aber setzt es zuerst feine zusammengehäufte Nadeln, nachher rechtwinklige Blättchen ab.

Siedendes *salpetersaures Silberoxyd.* Es giebt einen in Nadeln krystallisirten weissen Niederschlag.

Schwefelsaure Magnesia. Es erfolgt kein Niederschlag.

Alaun. In verdünnter Auflösung bildet er langsam feine glänzende Nadeln.

Schwefelsaures Manganoxydul. Es setzt allmählig kleine Krystalle ab.

Eisenchlorid. Es giebt einen gelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Chlorkobalt und *Chlornickel.* Sie geben keinen Niederschlag. (?)

Essigsaures Kupferoxyd giebt einen bläulich-weissen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd }
Salpetersaures Quecksilberoxydul } ein weisser Niederschlag.

Quecksilberchlorid }
Essigsaures Bleioxyd } wenn die Auflösungen warm sind, so setzen sich mikroskopische Nadeln ab.

Das dragonsaure Kali krystallisirt in rhombischen oder sechseckigen Tafeln.

Das dragonsaure Natron krystallisirt in Nadeln.

Nitrodragonasinsäure.

Die ammoniakalische Mutterlauge, welche das dragonsaure mmoniak absetzte, enthält Nitrodragonasinsäure und Nitrodra-nesinsäure und ein wenig Dragonsäure. Um die erstere zu halten, dampft man das Gemenge fast bis zur Sirupsconsistenz , nachher bringt man es in eine Phiole mit siedendem Alko-l. Alles löst sich auf und es bildet sich beim Erkalten ein ystallinischer Absatz. Man concentrirt und erhält einen zwei-Absatz, welchen man bei Seite setzt. Man concentrirt fer-r u. s. w. Alle diese Absätze werden nach einander in sie-dem Alkohol aufgelöst, und man lässt die Auflösungen in iolen mit flachem Boden langsam krystallisiren.

Die Nitrodragonasinsäure oder vielmehr ein saures nitro-gonasinsaures Ammoniak krystallisirt in strahligen Halbku-ln, welche sich zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit bil-n. Ihr Volumen nimmt allmählig zu, nachher fallen sie auf n Boden der Phiole. Wenn sich Nadeln bilden, so muss n die Flüssigkeit sogleich abgiessen.

Um dieses Salz zu reinigen, lässt man es zwei- oder drei-l in Alkohol krystallisiren, setzt, um die Säure daraus zu halten, zuerst ein wenig Ammoniak zu und lässt es in sie-ndem Wasser auflösen, nachher giesst man Salpetersäure zu. s bildet sich sogleich ein voluminöser weisser Niederschlag, n man filtriren, waschen und trocknen muss.

Um sie krystallisirt zu erhalten, löst man sie in sieden-m Alkohol auf. Beim Erkalten setzt sie sich in Gestalt von tten Nadeln ab.

Die Nitrodragonasinsäure ist farblos (?), vielleicht etwas lblich. Sie besitzt einen fast unmerklichen Geschmack. Sie kaum löslich in Wasser. In Alkohol und Aether löst sie h ziemlich gut auf. Sie kommt gegen 185° in Fluss und ystallisirt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Bei ei-r höhern Temperatur sublimirt sie in kleinen Nadeln. Es war r unmöglich, die Winkel der Krystalle zu messen, die sich s der weingeistigen Auflösung absetzten, weil sie halb ge-nden sind. Der Querschnitt der sublimirten Nadeln ist ein ombus, dessen Winkel ungefähr 100—102° betragen.

Sie kann überdestilliren, ohne sich zu verändern, wenn n die Operation nur mit einigen Decigr. vornimmt:

Chlor, Brom und Salpetersäure wandeln sie in neue Säuren um.

Bei der Analyse gab sie mir auf:

I. 0,350

0,705 Kohlensäure,
0,132 Wasser.

II. 0,350

0,704 Kohlensäure,
0,135 Wasser.

III. 0,2327

0,4700 Kohlensäure,
0,0910 Wasser.

IV. 0,400 gaben 15 Cb.C. Stickstoff bei 0,770 Mm. und bei 10°. Diess macht bei 0,760 Mm. und bei 0° 14,44 Cb.C.

V. 0,420 nitrodragonasinsaures Silberoxyd, bei 100° getrocknet, liessen beim Glühen 0,161 Silber. Diess giebt für das Atomgewicht der wasserfreien Säure 2074.

VI. 0,500 desgl. liessen 0,192 Silber, woraus sich für das Atomgewicht die Zahl 2068 ableiten lässt.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel:

			Gef.		
		Ber.	I.	II.	III.
C_{32}	= 2400,0	55,00	54,90	54,85	55,10
H_{30}	= 187,5	4,30	4,20	4,30	4,34
O_{16}	= 1600,0	36,70	36,40	—	—
N_2	= 175,0	4,00	4,50	—	—
	4362,5	100,00	100,00.		

Die Zusammensetzung lässt sich so ausdrücken:

$$C_{32}H_{26}(N_2O_4)O_{10}+H_2O.$$

Es ist daher Dragonsäure, wovon 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt wird.

Das Atomgewicht der trocknen Säure = 4137,5.

Die beiden Silbersalze gaben 2074 und 2068. Verdoppelt man diese Zahlen, so erhält man als Mittel 4142.

Nitrodragonasinsaure Salze.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in strahligen, nicht sehr löslichen Kugeln. Seine neutrale Auflösung giebt mit:

Chlorbaryum *Chlorstrontium* *Chlorcalcium*	}	weisse Niederschläge. Werden diese Chlorüre ein wenig verdünnt, so setzt das erste mit Blättern bedeckte Aeste langsam ab, das zweite in Büschel gruppirte Nadeln, das dritte unregelmässige Blättchen.

Schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag.

Magnesiaalaun, weisser, nicht krystallinischer Niederschlag.

Eisenchlorid, gelber Niederschlag.

Schwefelsaures Manganoxydul giebt langsam Nadeln.

Chlorkobalt und *Chlornickel*, kein Niederschlag (?).

Essigsaures Kupferoxyd giebt einen bläulichen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd *Essigsaures Bleioxyd*	}	weisse Niederschläge.

Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Wärme einen weis- perlmutterglänzenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag. In dünntem Zustande setzt sich nichts ab.

Nitrodragonesinsäure.

Bei Untersuchung der Mutterlaugen, welche das dragon- re und das nitrodragonasinsaure Ammoniak gaben, findet man ch darin diese beiden Salze gemengt mit einem dritten Salze, lches in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Nach ver- blichen Bemühungen musste ich darauf verzichten, dieses ztere Salz zu reinigen. Da ich aber gesehen hatte, dass Säure, welche darin enthalten ist, dem Producte der län- rn Reaction der Salpetersäure auf die Dragonsäure und die trodragonasinsäure ähnlich war, so goss ich alle ammoniaka- chen Mutterlaugen der vorigen Behandlungen zusammen und rsetzte sie durch Salpetersäure. Nachdem der erhaltene Nie- rschlag gewaschen und getrocknet worden war, wurde er t Salpetersäure eine halbe Stunde lang gekocht. Beim Er- lten setzten sich kleine abgestumpfte vierseitige Prismen ab. werden durch Waschen mit Wasser gereinigt. Nachher t man sie in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten bildet h ein Brei von sehr feinen weissen Nadeln. Ist der Alko- l verdünnt, so sind diese Nadeln ein wenig dicker.

Die Nitrodragonesinsäure ist farblos (?), geruchlos, ohne schmack, fast unlöslich in kaltem Wasser. In Alkohol und

Aether löst sie sich, besonders in der Wärme, gut auf. Sie schmilzt gegen 175—180°. Bei einer höhern Temperatur sublimirt sie, ohne sich zu zersetzen. Indessen scheint es, dass sie nicht überdestilliren kann, ohne sich zu verändern, wenn man die Operation mit 20 oder 30 Gr. vornimmt. Ich versuchte, ein Gemenge dieser Säure mit den vorhergehenden Körpern von der braunen Substanz abzuscheiden, wovon sie begleitet sind, indem ich dieselben der Destillation unterwarf. Es waren schon einige Gr. Säure in den Recipienten übergegangen, als sich das Uebrige plötzlich unter Lichtentwickelung zersetzte.

Chlor, Brom und Salpeter äussern keine Reaction auf sie.

0,400 gaben:

0,720 Kohlensäure,
0,130 Wasser.

0,400 gaben 25 Cb.C. Stickstoff bei 0,765 Mm. und bei 15°, oder 23,4 Cb.C. Stickstoff bei 0,760 Mm. und bei 0°, oder 7,37 p.C.

0,499 nitrodragonesinsaures Silberoxyd liessen beim Glühen 0,178 Silber zurück. Diess giebt 2336 als Atomgewicht der wasserfreien Säure.

Diese Resultate leiten auf folgende Formel:

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2400	48,73	49,07
H_{28}	= 175	3,53	3,60
O_{20}	= 2000	40,64	39,96
N_4	= 350	7,10	7,37
	4925	100,00	100,00.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure würde 4700 sein. Wenn man die durch den Versuch gefundene Zahl verdoppelt, so erhält man 4672.

Die Formel dieser Säure kann daher so dargestellt werden:

$$C_{32}H_{24}(N_2O_4)^2\,O_{10}+2H_2O,$$

d. h. durch Dragonsäure, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt sind.

Das Ammoniaksalz ist löslich in Wasser und Alkohol. Es krystallisirt in schönen, in Kugeln gruppirten Nadeln. Wird es in Metallauflösungen gegossen, so bildet es mit

Chlorbaryum einen Niederschlag, welcher langsam in verzweigten Nadeln krystallisirt.

Chlorstrontium verhält sich wie das vorige.

Chlorcalcium giebt einen körnigen sphäroïdischen Niederschlag.

Schwefelsaure Magnesia setzt sehr langsam strahlige deln ab.

Magnesiaalaun giebt einen voluminösen weissen Niederschlag.

Schwefelsaures Manganoxydul giebt Büschel von mikroopischen Nadeln.

Chlorkobalt und *Chlornickel* geben nur mit Schwierigkeit ien Niederschlag.

Eisenchlorid giebt einen voluminösen gelben Niederschlag.

Kupfersalze, bläulich-weisser Niederschlag.

Zinksalze, aus Nadeln bestehender weisser Niederschlag.

Bleisalze, weisser Niederschlag.

Silbersalze, desgleichen.

Quecksilbersalze, sehr geringer weisser Niederschlag.

Chlorodragonesinsäure.

Um diese Säure zu bereiten, leitet man einen Chlorstrom i geschmolzene Dragonsäure. Es entwickelt sich Chlorwasrstoffsäure und man erhält die neue Verbindung, welche man i Alkohol krystallisiren lässt, um sie zu reinigen.

Sie ist farblos, geruchlos, fast unlöslich in Wasser. Alohol und Aether lösen sie gut auf.

Sie schmilzt gegen 180° und sublimirt in Gestalt von Naeln mit rhombischer Basis, deren Winkel ungefähr 138° und 2° betragen.

Durch das Ammoniaksalz werden das Silbersalz und das leisalz gefällt und es bilden sich in dem Baryumsalze, Stronumsalze und Calciumsalze, wenn sie mässig verdünnt sind, rystallinische Niederschläge.

0,350 gaben:

0,670 Kohlensäure,
0,116 Wasser.

0,300, bis zum Rothglühen mit Kalk erhitzt, gaben 0,227 hlorsilber, die 0,0559 oder 18,6 p. C. Chlor enthielten.

Diese Säure enthält daher:

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2400	51,50	52,20
H_{28}	= 175	3,75	3,64
O_{12}	= 1200	25,75	25,56
Cl_4	= 885	19,00	18,60
	4660	100,00	100,00.

Die Formel $C_{32}H_{24}Cl_4O_{10} + 2H_2O$ stellt Dragonsäure dar, weniger 4 At. Wasserstoff, plus 4 At. Chlor. Die Reaction des Chlors hat wahrscheinlich nicht lange genug gedauert.

Bromodragonesinsäure.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Brom auf Dragonsäure giesst, so entwickeln sich Wärme und saure Dämpfe. Der Rückstand wird mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen, nachher löst man ihn in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzt sich fast die ganze Bromodragonesinsäure in Gestalt von weissen und glänzenden Nadeln ab.

Diese Säure ist geruchlos, in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in siedendem Aether und in siedendem Alkohol.

Sie schmilzt gegen 205° und sublimirt in sehr schönen rechtwinkligen oder rhombischen, etwas irisirenden Platten.

Das bromodragonesinsaure Ammoniak bildet mit den Baryum-, Strontium-, Calcium-, Blei- und Silbersalzen weisse Niederschläge. Werden die drei ersten ein wenig verdünnt, so setzen sich allmählig Nadeln ab. Die schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag.

Bei der Analyse gab die Säure auf 0,300:

0,457 Kohlensäure,
0,080 Wasser.

0,200, mit Kalk bis zum Rothglühen erhitzt, gaben 0,162 Bromsilber, die 0,068 oder 34 p.C. Brom enthielten.

0,3778 bromodragonesinsaures Silberoxyd, bei 100° getrocknet, wurden mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und nachher mit Alkohol gewaschen, um die Bromodragonesinsäure aufzulösen. Der geglühte Rückstand wog 0,1612. Das Gewicht des Silbers betrug daher 0,12143 oder 32,14 p.C., woraus

ch als Atomgewicht der wasserfreien Säure die Zahl 2752 giebt.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel:

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2400	41,87	41,55
H_{28}	= 175	3,04	2,95
O_{12}	= 1200	20,96	21,50
Br_4	= 1956	34,13	34,00
	5731	100,00	100,00.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure = 5506. Gefunden wurde 5504. Am Ende der Analyse wurde kein Strom n Sauerstoff hineingeleitet, weil dieser das mit dem Kupfer rbundene Brom austreibt.

Nitrobromodragonesinsäure.

Diese Säure erhält man, wenn man Brom auf Nitrodragosinsäure giesst. Die Zersetzung findet sogleich statt. Man wirkt sie vollends dadurch, dass man das Gemenge ein wog erwärmt. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen, chher in dieser Flüssigkeit durch Wärme aufgelöst. Beim rkalten setzt sich die Nitrobromodragonesinsäure in Gestalt n kleinen blätterigen Nadeln ab. Sie ist unlöslich in Wasr, löslich in Alkohol und in Aether.

Sie schmilzt gegen 175—180°, nachher sublimirt sie, woi sie kleine rhombische oder sechseckige Blättchen giebt.

Bei der Analyse gab sie mir auf 0,280:

0,456 Kohlensäure,
0,085 Wasser.

0,200 gaben 6 Cb.C. Stickstoff bei 15° und 0,756 Mm., ler 5 Cb.C. bei 0° und 0,760 Mm.

Aus diesen Zahlen leitet man folgende Formel ab:

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2400	45,03	44,41
H_{28}	= 175	3,28	3,37
O_{16}	= 1600	30,06	—
N_2	= 175	3,28	3,51
Br_2	= 978	18,35	—
	5328	100,00.	

Man kann sie auf folgende Weise darstellen:

$$C_{32}H_{24}Br_2(N_2O_4)O_{10}+2H_2O.$$

Das nitrobromodragonesinsaure Ammoniak bildet mit:

Chlorbaryum einen in Zweigen krystallisirten Niederschlag,
Chlorstrontium desgl.,
Chlorcalcium desgl. in Kugeln,
Chlormagnesium nichts,
Chlormangan einen geringen Niederschlag in sphärischen Körnern,
Chlorkobalt nichts,
Chlorkupfer einen bläulich-weissen Niederschlag,
Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag,
salpetersaurem Bleioxyd desgl.,
salpetersaurem Silberoxyd desgl.

Nitrochlorodragonesinsäure.

Man bereitet sie, indem man einen Strom von Chlor in geschmolzene Nitrodragonasinsäure leitet. Man reinigt das erhaltene Product, indem man es in siedendem Alkohol auflöst und krystallisiren lässt.

Sie ist farblos, unlöslich in Wasser. Sie krystallisirt in Alkohol und Aether in kleinen Nadeln.

Sie schmilzt gegen 170°, nachher sublimirt sie in kleinen Nadeln, welche schiefe Prismen sind.

0,200 gaben:

0,368 Kohlensäure,
0,067 Wasser.

Aus diesen Zahlen kann man folgende Formel ableiten:

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2400	50,10	50,18
H_{28}	= 175	3,64	3,76
O_{16}	= 1600	33,40	—
N_2	= 175	3,64	—
Cl_2	= 442	9,22	—
	4792	100,00.	

$$C_{32}H_{24}Cl_2(N_2O_4)O_{10}+2H_2O.$$

Das Ammoniaksalz giebt mit:

Chlorbaryum, *Chlorstrontium*, *Chlorcalcium* } wenn sie ein wenig verdünnt sind, krystallisirte Niederschläge,

Chlormagnesium nichts,
Chlormangan einen weissen Niederschlag,
Chlorkobalt einen blassen rosenrothen Niederschlag,
Chlorkupfer einen bläulich-weissen Niederschlag,
salpetersaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag,
salpetersaurem Silberoxyd desgl.,
salpetersaurem Quecksilberoxyd desgl.

Dragonylchlorür.

Leitet man einen Chlorstrom in Esdragonöl, so entwickeln ch Wärme und saure Dämpfe. Man erhält ein Oel, welches mer dicker wird. Ich untersuchte eins dieser Producte, welches die Consistenz von Terpentin hatte. Es war farblos, sehr slich in Aether und sehr wenig in Alkohol.

Bei der Destillation entwickelte es Chlorwasserstoffsäure d eine sehr dicke ölige Substanz. Es blieb wenig Kohle in r Retorte. Es gab mir auf 0,378:

0,553 Kohlensäure,
0,120 Wasser,

oraus man ableitet:

		Ber.	Gef.
C_{32}	= 2400	40,00	39,90
H_{32}	= 200	3,33	3,50
O_3	= 300	—	—
Cl_{14}	= 3100	—	—
	6000.		

Diese Formel lässt sich darstellen durch:

$$C_{32}H_{32}Cl_{10}O_3 + Cl_4,$$

. h. durch Esdragonöl, welches 5 Aeq. Wasserstoff gegen 7 eq. Chlor ausgetauscht hat.

Chlorodragonyl.

Ich habe gezeigt, dass allemal, wenn eine Verbindung ehr Chlor erhält, als sie Wasserstoff verloren hat, sie an das ali eine Menge von Chlor oder von Chlor und Wasserstoff treten muss, welche gleich ist der Anzahl von Chloratomen, e sie im Ueberschusse enthält.

Indem ich Dragonylchlorür mit Kali und Alkohol kochte, hielt ich eine neue Verbindung, welche diese Regel auch bestätigt.

Sie ist ein sehr dickes Oel, ähnlich dem, woraus es entanden ist. Es gab mir auf 0,340:

Man kann sie auf folgende Weise da...

$C_{32}H_{24}Br_2(N_2O_4)O_{10}$ + ...

Das nitrobromodragonesinsäure ...

	...r.	Gef.
Chlorbaryum einen- in Zweig...	43,3	42,5
Chlorstrontium	3,3	3,4
Chlorcalcium 300	—	—
Chlormagnesium 2652	—	—
Chlormangan ein... 5540.		

Körnern,

Chlorkobalt
Chlorku...
Queck...
sa...

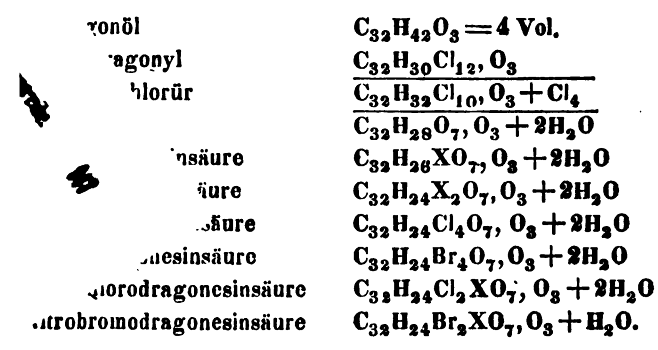
Wir wollen jetzt die verschiedenen Verbindungen dieser Gruppe mit einander vergleichen. Man bemerkt sogleich, dass alle Säuren, ungeachtet der Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung, hinsichtlich ihrer Eigenschaften einander so ähnlich sind, dass es schwierig ist, andere Verbindungen zu einer so natürlichen Gruppe zusammenzureihen.

Alle sind krystallisirt, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Alle lassen sich sublimiren, ohne sich zu zersetzen. Ihr Siedepunct variirt von 175—200°. Mit den verschiedenen Basen bilden sie alle dieselben löslichen oder unlöslichen Salze. Diese 7 Säuren mit einander zu mengen, nachher sie von einander abscheiden zu wollen, würde, nach meiner Meinung, eine der schwierigsten Operationen sein.

Wir wollen diese Körper hinsichtlich ihrer Zusammensezzung mit einander vergleichen. Wenn wir rohe Formeln annehmen, so ist es unmöglich zu begreifen, warum die Säuren ähnliche Eigenschaften besitzen, warum die Dragonsäure mehr der Nitrochlorodragonesinsäure als dem Esdragonöle gleicht.

Nimmt man dagegen, wie ich vorgeschlagen habe, an, dass, wenn ein Körper dem Wasserstoffe substituirt wird, er wirklich seine Stelle einnimmt und seine Rolle spielt, dass ferner in verschiedenen Verbindungen ein Radical existiren kann, das in Bezug auf die Anzahl der Atome constant, aber hinsichtlich ihrer Natur veränderlich sein kann, so begreift man leicht, warum einige von diesen Körpern einander ähnlich, während andere verschieden sind.

Wenn man N_2O_4 durch X darstellt, so hat man folgende Reihe, in der die ähnlichen Körper eine und dieselbe Zusammensetzung haben.



·onöl	$C_{32}H_{42}O_3 = 4$ Vol.
·agonyl	$C_{32}H_{30}Cl_{12}, O_3$
·hlorür	$C_{32}H_{32}Cl_{10}, O_3 + Cl_4$
	$C_{32}H_{28}O_7, O_3 + 2H_2O$
·nsäure	$C_{32}H_{26}XO_7, O_3 + 2H_2O$
·iure	$C_{32}H_{24}X_2O_7, O_3 + 2H_2O$
·säure	$C_{32}H_{24}Cl_4O_7, O_3 + 2H_2O$
·uesinsäure	$C_{32}H_{24}Br_4O_7, O_3 + 2H_2O$
·lorodragonesinsäure	$C_{32}H_{24}Cl_2XO_7, O_3 + 2H_2O$
·itrobromodragonesinsäure	$C_{32}H_{24}Br_2XO_7, O_3 + H_2O$.

Ich habe in einer Abhandlung über die Krystallform der ·rbindungen der Phenylreihe gezeigt, dass die von einander ·gelmässig abgeleiteten Körper im Allgemeinen isomorph sind. ı suchte diese Regel durch die vorhergehenden Verbindun-n zu bestätigen. Die von mir angeführten Thatsachen sind, ı gestehe es, nicht sehr schlagend, ich kann aber nicht an-ımen, dass die folgenden Zahlen sich blos durch Zufall so ·geben haben.

Die Winkel der Dragonsäure betragen 114° und 66°. Die ·inkel der sublimirten Nitrodragonesinsäure betragen ungefähr ·4° und 66°. Die Winkel derselben, aber in Salpetersäure ·ystallisirten Säure sind ungefähr 102°. Die Winkel der sub-·lirten Nitrodragonasinsäure sind ungefähr 100° und 102°, und ı der sublimirten Chlorodragonesinsäure 132° und 48°.

Bei der ersten verhalten sich die Axen folgendermaassen einander:

$$a : b = 1{,}00 : 1{,}54 \qquad 1{,}54.$$

Bei der zweiten:

$$a : b = 1{,}00 : 1{,}54 \qquad 1{,}54$$

d· $$a : \tfrac{1}{2}b = 1{,}00 : 0{,}80 \times 2 = 1{,}60.$$

Bei der dritten:

$$a : \tfrac{1}{2}b = 1{,}00 : 0{,}80 \times 2 = 1{,}60.$$

Bei der vierten:

$$a : \tfrac{1}{4}b = 1{,}00 : 0{,}38 \times 4 = 1{,}52.$$

Ich habe gezeigt, dass die Phtalinsäure und die Nitro-·alinsäure dieselbe Constitution und dieselbe Krystallform haben. ·habe daraus geschlossen, dass, wenn die erstere eine ein-·ische Säure $C_8H_4O_3 + H_2O$ wäre, die zweite, ungeachtet der

halben Aequivalente, die sie enthält, gleichfalls als eine einbasische Säure $C_8H_3X^1/_2O_2 + H_2O$ betrachtet werden müsste, und umgekehrt. Ich sage dasselbe von der Dragonsäure. Nichts berechtigt, die Dragonsäure, Nitrodragonesinsäure und Chlorodragonesinsäure als zweibasische Säuren zu betrachten. Sind sie einbasische, so müssen alle anderen Säuren es gleichfalls sein, ungeachtet der halben Aequivalente Chlor, Brom und salpetriger Salpetersäure, die sie enthalten. Ich neige mich zu dieser letztern Meinung, die ich in einer künftigen Abhandlung durch überzeugende Beweise begründen will.

XXXVII.

Ueber die Entstehung der Baldriansäure aus Indigo.

Winckler hat die aus *Valeriana off.* und aus *Athamanta Oreoselin.* erhaltene Baldriansäure mit den aus Indigo und Lycopodium durch Kalihydrat erzeugten flüchtigen Säuren verglichen.

Der Verf. einer Notiz über diesen Gegenstand in Buchner's *Repert. XXVIII. 1* findet, dass Gerhardt's stöchiometrische Entwickelung der Bildung von Baldriansäure aus dem Indigo unter Einwirkung des Kali's unrichtig sein müsse, weil

	1 At. Indigo	$= C_{16}H_{10}N_2O_2$
	+14 — Wasser	$= \quad H_{28} \quad O_{14}$
		$C_{16}H_{38}N_2O_{16}$
nicht sei	= 1 At. Baldriansäure	$= C_{10}H_{20} \quad O_4$
	+ 6 — Kohlensäure	$= C_6 \quad O_{12}$
	+ 1 — Ammoniak	$= H_6 \; N_2$
	+ 6 — Wasser	$= H_{12} \quad O_6$
		$C_{16}H_{38}N_2O_{22}$.

„Es kommt hier,“ heisst es am angeführten Orte, „ein Ueberschuss von 6 At. Sauerstoff heraus, was entweder von einem Druckfehler im *Journ. f. prakt. Chem.* oder davon herrührt, dass statt obiger 14 At. Wasser 20 At. in Rechnung gebracht werden müssen, weil bei dem Zersetzungsprocesse zugleich Wasserstoff entweichen soll, oder es wird ausser den genannten Producten noch ein anderes erzeugt, oder die erzeugte flüchtige Säure ist keine Baldriansäure.“

Der vorausgesetzte Druck- oder Rechenfehler ist indessen nicht vorhanden, die Gleichung heisst (a. a. O.):

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 14H_2O = C_{20}H_{20}O_4 + 6C_2O_2 + N_2H_6 + 6H_2$$

und nicht $6H_2O$, wie der Verf. gelesen hat. Letztere Formel würde übrigens gar keinen Sinn gehabt haben, da es sich ja um Wasserzersetzung handelt und ausdrücklich das Entweichen von Wasserstoffgas erwähnt ist. Was die von Gerhardt angenommene Gleichheit der entstehenden Säure mit Baldriansäure anbetrifft, so hat Hr. Winckler darüber einige Versuche angestellt. Er fand in den Erscheinungen bei der Zersetzung des Indigo's durch schmelzendes Kalihydrat eine grosse Aehnlichkeit mit den früher von ihm bei der Zersetzung des Lycopodiums mit Kalihydrat beobachteten. In beiden Fällen erhielt er durch Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat, Zersetzung des Rückstandes durch Schwefelsäure, Destillation u. s. w. eine flüchtige Säure vom Geruche der Baldriansäure, deren Barytsalze jedoch wesentlich anders schmeckten und anders gegen Silbersolution sich verhielten als der baldriansaure Baryt. Sie reducirten das Silber aus seinen Lösungen.

„Es geht hieraus mit Bestimmtheit hervor," sagt der Verf., „dass die beiden Säuren keine Baldriansäure sind, aber für identisch gelten müssen und höchst wahrscheinlich von *Ameisensäure* nicht verschieden sind. Allerdings bleibt mir die Erscheinung, dass die Barytsalze derselben mit Schwefelsäure den eigenthümlichen Geruch der Baldriansäure entwickeln, höchst merkwürdig." Aus der in *Athamanta Oreoselin.* gewonnenen neuen Substanz wurde wirkliche Baldriansäure erhalten.

Der Hr. Verf. möge mir die Bemerkung erlauben, dass seine Versuche das nicht beweisen, was sie beweisen sollen.

Die von Hrn. Gerhardt publicirten Arbeiten sind nicht von der Art, dass man glauben sollte, er verstehe nicht Baldriansäure und Ameisensäure von einander zu unterscheiden. Ich weiss, dass er schon vor 8 Jahren, als er noch in Leipzig studirte, dieses Problem glücklich gelöst haben würde. Auch ich habe bei Behandlung von Indigo mit Kali nur Spuren von Baldriansäure erhalten; da aber Gerhardt angiebt, dass er sie in beträchtlicher Menge erhalten habe, gewiss also nicht blos in wässriger Auflösung, so kann man wohl annehmen, dass die Erzeugung der Säure an gewisse Bedingungen ge-

knüpft sei, die bei meinen und Hrn. Winckler's Versuchen nicht eingehalten worden sind. Entstände die Baldriansäure unter allen Umständen bei Behandlung des Indigo's mit Kalihydrat, so würde sie auch Hrn. Fritzsche bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Kali's auf den Indigo gewiss nicht entgangen sein. Wir haben in der nächsten Zeit eine ausführliche Arbeit von Hrn. Gerhardt über verschiedene ätherische Oele, namentlich auch über das Baldrianöl, zu erwarten, die hoffentlich das Nähere über seine Entdeckung enthalten wird. Bis zum Erscheinen derselben dürfte es kaum gestattet sein, daraus, dass einige Chemiker bei der Behandlung des Indigo's mit Kalihydrat nur eine nach Baldrianöl riechende wässerige Flüssigkeit erhielten, zu schliessen, dass dabei keine Baldriansäure gebildet werde. E.

XXXVIII.

Bereitung der Chromsäure.

Warington findet, dass man bei der Bereitung der Chromsäure nach Fritzsche's Methode dieselbe stets gemengt mit saurem schwefelsaurem Natron erhält. Er modificirt deshalb das Verfahren folgendermaassen.

Zu 100 Vol. einer kalt gesättigten Auflösung von saurem chromsaurem Kali setzt man 120—150 Vol. concentrirter, von schwefelsaurem Bleioxyd freier Schwefelsäure. Man lässt die Mischung erkalten, worauf die Chromsäure in schönen dunkelcarmoisinrothen Nadeln krystallisirt, die man zwischen porösen Steinen auspresst. Sie erscheint dann trocken und nur mit Spuren von Schwefelsäure verunreinigt. *(Rev. scient. Juillet 1842.)*

XXXIX.

Ueber den Copal.

Eine Untersuchung des Copals von Filhol führte den Verf. zu folgenden Resultaten:

1) Wird der Copal in feingepulvertem Zustande und bei erhöhter Temperatur der Luft ausgesetzt, so absorbirt er Sauer-

stoff, entsprechend den Angaben von Unverdorben über den afrikanischen Copal.

2) Die Producte dieser Oxydation sind neue Harze, welche demselben Radical, wie das ursprüngliche Harz, anzugehören scheinen.

3) Die verschiedenen Varietäten des Copals, welche „*indischer Copal*" genannt werden, haben bis auf sehr geringe Verschiedenheiten dieselbe Zusammensetzung.

4) Der indische Copal enthält 5 verschiedene Harze, von welchen die sauerstoffreichsten am löslichsten sind.

5) Der weiche Copal (*copal tendre*) ist so zusammengesetzt, dass er in dieselbe Reihe gestellt werden muss.

6) Der in Alkohol und Terpentinöl unlösliche Copal wird in diesen Mitteln löslich, nachdem er Sauerstoff aus der Luft absorbirt hat.

7) Bei der Analyse der Harze muss man beständig die Einwirkung der Luft und des Wassers abhalten. Diese können von solchem Einflusse sein, dass, nachdem man ein Harz in reinem Zustande dargestellt hat, man doch nur ein Gemenge der Analyse unterwirft. (*Rev. scient. Juillet 1842.*)

XL.

Cetin, Aethal und einige ätherische Oele

sind von J. Stenhouse analysirt worden. (*Phil. Magazine, April 1842.*)

Cetin und Aethal.

Gewöhnlicher Wallrath, in welchem das Cetin durch ein hartnäckig anhängendes Oel verunreinigt ist, das den Schmelzpunct desselben erniedrigt, wurde zwei- bis dreimal mit siedendem Alkohol behandelt und neun- bis zehnmal mit Aether umkrystallisirt. Er wurde als rein betrachtet, nachdem der Erstarrungspunct bis 120—121° F. (48,9—49,4°C.) gestiegen war.

Die Analysen gaben:

C =	79,72	79,74	79,53	79,96
H =	13,32	13,13	13,19	13,19
O =	6,96	7,13	7,28	6,85,

was sehr von Chevreul's Resultat

$$C = 81,66$$
$$H = 12,86$$
$$O = 5,48$$

abweicht.

Der Verf. hält es indessen nicht für thunlich, gegenwärtig eine Formel aus den gefundenen Zahlen zu berechnen, da die im Wallrath enthaltenen Säuren nicht hinreichend bekannt seien. Man nimmt gewöhnlich an, der Wallrath bestehe aus margarinsaurem und ölsaurem Aethal. Da der Wallrath bei der Destillation keine Spur von Fettsäure giebt, so zweifelt der Verf. an dem Vorkommen der Oelsäure im Wallrath. Gewöhnlicher Wallrath, bei 107° F. (41,6° C.) schmelzend, zeigt ganz nahe die Zusammensetzung des Cetins, so dass das Wallrathöl isomer zu sein scheint mit dem festen Fette.

Die Zusammensetzung des Aethals wurde übereinstimmend mit den Analysen von Chevreul und Dumas gefunden zu:

$$C_{32}H_{68}O_2$$ *).

Lorbeer-Terpentin.

Vor einigen Jahren kam aus Demerara eine bedeutende Menge eines ätherischen Oeles, dem man den unrichtigen Namen *Lorbeeröl* gab. Es wurde mit Erfolg äusserlich gegen Rheumatismen angewandt und zeigte sich als ein gutes Lösungsmittel des Kautschuks, indessen ist es zu diesem Zwecke zu theuer. Der Verf. glaubt, dass es von einer Pinusart herstamme. Der Baum liefert das Oel, wenn er verletzt wird, in grosser Menge. Das Oel, wie es im Handel vorkommt, ist durchsichtig, gelblich durch ein wenig beigemischtes Harz, das durch Destillation mit Wasser entfernt wird. Der Geruch

---

*) Der Wallrath und seine Zersetzungsproducte sind neuerlich der Gegenstand einer Untersuchung von Laurence Smith (*Ann. d. Chemie u. Pharm. XLII. 241*) gewesen. Nach den Untersuchungen von Smith ist die Säure aus dem Wallrath, welche man bisher für Margarinsäure gehalten hat, identisch mit der *Aethalsäure*; Oelsäure ist im Wallrath nicht enthalten, er ist vielmehr äthalsaures Aethal. Nach Smith würde die Zusammensetzung des Wallraths sein:

C	64 At.	= 80,18 p.C.
H	128 —	= 13,22 —
O	4 —	= 6,60 —,

nahe übereinstimmend mit Hrn. Stenhouse's Analyse. D. Red.

innert an Terpentinöl, ist aber angenehmer und nähert sich m Citronenöl. Das spec. Gewicht ist 0,864 bei 56°F. (13,3° C.) is Oel enthält eine kleine Menge einer flüchtigen Säure, die s salpetersaure Silberoxyd reducirt und wahrscheinlich Ameinsäure ist.

Das Oel wurde mit Wasser destillirt und durch Chlorcalim entwässert. Bei der Rectification im Oelbade begann es i 301°F. zu sieden. Der Siedepunct stieg aber auf 325° F. Es ar farblos, durchsichtig. Die zuerst übergehende Portion ırde bei Seite gesetzt, die zweite und dritte analysirt.

Es wurde erhalten:

	1.	2.	Ber.	At.
C =	88,51	88,29	88,46	5
H =	11,57	11,57	11,54	8
	100,08	99,86	100,00.	

Das Oel besteht also aus zwei oder mehreren isomerischen elen, welche zu der grossen Classe der Fünfachtel-Kohlenasserstoffe gehören.

Ysopöl.

Der Ysop liefert bei der Destillation mit Wasser eine beächtliche Menge Oel. Das Oel, vom Geruche der Pflanze, t frisch durchsichtig und farblos, allmählig wird es gelblich ıd harzig, wenn die Luft nicht sorgfältig abgehalten worden t; es ist leichter als Wasser, neutral; der Siedepunct ist nicht ınstant, es beginnt bei 288° zu sieden, der Siedepunct steigt aber s 325°, worauf es gefärbt übergeht. Es ist also ein Gemenge. ie bei 288° F., die bei 299° und bei 335° F. überdestillirten ele wurden besonders analysirt.

Sie gaben:

	1.	2.	3.
C =	34,18	81,29	80,31
H =	11,05	10,95	10,45
	4,82	7,76	9,24.

Die an Kohlenstoff und Wasserstoff reichste Portion destillirt se zuerst über, was gewöhnlich der Fall ist. Es gelang cht, durch die Behandlung des Oeles mit schmelzendem Kali ıch der Methode von Gerhardt und Cahours einen rein Kohlenwasserstoff aus dem Oele zu erhalten, obgleich daırch die Menge des sauerstoffhaltigen Oeles sehr verringert wurde.

Assafoetidaöl.

Die Assa foetida verdankt diesem Oele ihren Geruch. Man

C = 81,66 . Pfd. Harz giebt
H = 12,86 spec. Gew. = 0,942
O = 5,48 dann scharf. An der
abweicht. über Chlorcalcium im
Der Verf. hält es indessen g von 325—370° F. *).
eine Formel aus den gefund estillation dreimal gewech-
im Wallrath enthaltenen S ysirt. Das Oel enthält, wie
Man nimmt gewöhnlich Es enthält keinen Stickstoff.
rinsaurem und ölsaur , indem man den Dampf über ein
stillation keine Sp peter und kohlensaurem Baryt leitete.
an dem Vorkor gegangene Oel gab:
Wallrath, be
die Zusam
mer zu
m

C =	66,16	65,78
H =	9,83	9,64
S =	22,98	22,54
O =	1,03	2,04.

Das bei 341° siedende gab:

C =	62,54	62,60
H =	9,45	9,05
S =	20,12	19,99
O =	7,89	8,36.

Eine dritte Portion, bei 370° siedend, gab:

C =	58,42	58,03
H =	9,12	9,09
S =	16,88	15,74
O =	15,58	17,14.

Das Assafoetidaöl ist also ein Gemisch mehrerer Oele, von denen eins oder mehrere wahrscheinlich blos aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehen. Durch Behandlung des Oeles mit geschmolzenem Kali wurde der grösste Theil des Schwefels, aber nicht der ganze, entfernt. Die Wirkung der Reagentien auf das Oel war folgende: Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze gaben schwarze Niederschläge. Mit Quecksilberoxyd entwickelte es Wärme, und ein Theil des Oxyds wurde in eine grünlich-gelbe, in Wasser unlösliche Masse verwandelt. Aetzsublimat gab einen reichlichen weissen Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Salpetersäure löslich war und, mit Kali gekocht, Quecksilberoxydul lieferte. Das Oel verbindet sich nicht mit Ammoniak. Wässrige und alkoholische Kalilösung wirkt wenig darauf. Salpetersäure zersetzt es mit Heftigkeit unter Entwickelung von Stickstoffoxyd. Es wird dabei in ein Harz verwandelt, und bei Zusatz eines Barytsalzes erhält man einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Schwefelsäure röthet und verkohlt das Oel bei Anwendung von Wärme. Es löst Jod leicht ohne Verpuffung auf.

---

*) Bei dieser Temperatur konnte wohl Wasser mit dem Oele übergehen. D. Red.

XLI.
...uchungen über den menschlichen Harn.

Von

Dr. C. G. LEHMANN.

(...tzung von Bd. XXV. S. 29.)

. bei verschiedener Kost.

...beim Genusse rein animalischer Nahrungsmittel.

...Mai des Jahres 1837 versuchte ich gemeinschaftlich meinem Freunde, Prof. Hasse, einige Zeit nur von Ani...ien zu leben. Wir setzten diese Beobachtung, ohne beson...e Unannehmlichkeiten zu empfinden, gegen 3 Wochen lang . An den ersten Tagen fühlten wir nach dem Essen und vollkommener Sättigung höchstens eine gewisse Leere im ...gen, dabei wurde aber die Verdauung keinesweges gestört. ...ondere physiologische oder pathologische Erscheinungen nah...n wir bei dieser Kost kaum wahr, wenn man davon absehen will, ...s wir beide, nachdem wir ungefähr 10 Tage lang Fleisch ge...sen hatten, Jucken und Brennen im Ausgange des Rectum ...fanden, welches den bekannten Hämorrhoidalsymptomen glich. ...r beide haben übrigens, selbst bis jetzt, also nach 5 Jahren, ...h keine *Molimina haemorrhoidalia* an uns bemerkt. Die ...retionen und Excretionen fanden wir qualitativ durchaus nicht ...schieden, nur die quantitativen Verhältnisse einzelner Sub...zen, namentlich im Urin, zeigten sich auffallend verschie...n. Da ich jedoch damals die Normalverhältnisse noch nicht ...meinen Organismus festgestellt hatte, so wiederholte ich ...ter, indem ich noch mancherlei früher übersehene Verhält...se berücksichtigte, diese Beobachtung und unterwarf mich ... Tage hindurch der höchstens für einen Gourmand sehr un...enehmen Fleischkost.

Bei dieser zweiten Versuchsreihe vermied ich den Genuss ... Milch und Butter gänzlich, wegen ihres Gehaltes an stick...ffreien Substanzen. Zum Getränk diente nichts als Wasser. ...glich machte ich mir 2 Stunden Bewegung im Freien.

Um mit einiger Sicherheit die Quantitäten des von mir auf...ommenen stickstoffhaltigen Nahrungsmaterials bestimmen zu

können, verzehrte ich einige Tage vor Beendigung meiner zweiten Beobachtung nur Hühnereier, theils roh, theils gesotten. Damit das in den Eiern enthaltene Albumin und Fett möglichst genau bestimmt werden konnte, mussten die Eier erst für sich auf ihren Gehalt an festen Bestandtheilen untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden die Eier, da natürlich zu den Versuchen nicht blos frisch gelegte erlangt werden konnten, zunächst auf einen gleichen Feuchtigkeitszustand gebracht, indem sie in einem Brutofen 24 Stunden hindurch bei 25° C. erhalten wurden. Zehn auf diese Weise behandelte Eier wogen = 440,20 Gr. Im Mittel von 7 Versuchen fand ich aber, dass ein solches Ei 5,47 Gr. Schale mit *Membrana putaminis*, 23,01 Gr. Weisses mit den *Chalazis* und 15,54 Gr. Dotter mit der Dotterhaut enthalte.

Am 27., 28., 29. und 30. Juni 1839 nahm ich im Ganzen 128 Hühnereier zu mir, so dass auf jeden Tag 32 Eier oder 497,28 Gr. Dotter und 736,32 Gr. Weisses kommen.

Um den Gehalt der Eier an Albumin und Fett zu eruiren, wurde das Eiweiss von je 3 Eiern nebst den *Chalazis* gemengt, mit Alkohol coagulirt und ausgekocht und endlich noch mit Aether extrahirt; als Mittel von 4 solchen Versuchen fand ich nach Abzug des Aschengehaltes (der im Durchschnitte = 2,018 p.C. gefunden wurde) 13,28 p.C. Albumin im Eiweiss und 18,46 p.C. im Eidotter. Die Quantität des Eidotterfettes wurde gefunden, indem ich eingetrocknetes Dotter mit kochendem Alkohol und Aether auszog und das alkoholische Extract wieder in Aether löste, diesen verdunstete und das Fett im Liebig'schen Trockenapparate von allen flüchtigen Beimengungen befreite. Im Mittel von 4 Versuchen fand ich, dass in 100 Th. Eidotter 31,81 Th. Fett enthalten sind.

Diesen Bestimmungen zufolge sind in 736,32 Gr. Eiweiss und 497,28 Gr. Dotter, welche innerhalb 24 Stunden genossen wurden, 189,7 Gr. trocknes aschefreies Albumin und 157,48 Gr. Fett enthalten.

Legen wir nun unserer weitern Betrachtung dieser Aufnahme von Nahrungsmaterial Scherer's neueste Elementaranalysen des Albumins zu Grunde, wonach in 100 Th. desselben 55 Th. Kohlenstoff und 15,9 Th. Stickstoff (8 At.: 1 At.) enthalten sind, so ergiebt sich, dass ich in 189,7 Gr.

lbumin *täglich* 104,335 Gr. Kohlenstoff und 30,16 Gr. Stick-
off zu mir nahm. Da das Eidotteröl ein kohlenstoffärmeres
stes Fett und ein flüssiges kohlenstoffreicheres (aber kein Cho-
sterin *)) in variabeln Verhältnissen enthält, so ist die An-
hme, dass in 100 Th. Dotteröl 79 Th. Kohlenstoff enthalten
nd, eher zu hoch als zu niedrig; in 157,48 Gr. Fett sind
so höchstens 124,41 Gr. Kohlenstoff enthalten. Somit wurden
n mir an einem Tage mit 32 Eiern nicht mehr als 228,75
r. Kohlenstoff aufgenommen.

Des Vergleiches halber setzen wir hier die Resultate der
ersuche bei, welche bekanntlich Liebig in Bezug auf die
uantität des Kohlenstoffes gemacht hat, die täglich von Per-
nen unter verschiedenen Verhältnissen aufgenommen wird.
ach Liebig nahm täglich im Durchschnitte eine Person

of 854 caserairenden Soldaten	= 422 Gr.	oder	27,8	Loth,
– d. Gefangenen zu Marienschloss	= 326	— —	21	—
– d. Familiengliedern —	= 296	— —	19	—
– den Detinirten im Arresthaus zu Giessen	= 266	— —	17	—

ohlenstoff mit den Nahrungsmitteln auf.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass ich bei
ener Eierkost täglich immer noch 37 Gr. oder $2^1/_2$ Loth Koh-
nstoff weniger consumirte, als das von Liebig gefundene Mi-
mum der täglichen Kohlenstoffconsumtion beträgt. Hierbei be-
erke ich, dass ich nach anderweiten Bestimmungen bei ge-
ischter Kost täglich höchstens 310—320 Gr. Kohlenstoff ver-
hre, dass dass Gewicht meines Körpers vor der animalischen
ost (früh vor dem Genusse von Nahrungsmitteln bestimmt)
1780 Gr., nach jener Kost aber 78731 Gr. betrug, und dass
h bei gemischter Kost im Mittel von 3 Versuchen in venösem
lute von mir 5,323 p.C. Albumin und 0,331 p.C. Faserstoff
nd, während bei der animalischen Kost am 24. Juni das Ve-
nblut 5,871 p.C. Albumin und 0,491 p.C. Fibrin, am 31. Juni
er 6,275 p.C. Albumin und 0,665 p.C. Fibrin enthielt. Ue-
igens erfreute ich mich auch während dieser zweiten Be-

*) Im Fette unbebrüteter Eier habe ich durch chemisch-mikrosko-
sche Analyse nie Cholesterin finden können, wohl aber, wenn die
er 10 bis 12 Tage bebrütet waren.

obachtung einer vollkommenen Gesundheit und empfand nur gegen die letzten Tage hin die schon früher beobachteten Hämorrhoidalcongestionen.

Wie früher bei der Untersuchung des normalen Harns bei gemischter Kost, wurde auch hier der innerhalb 24 Stunden gelassene Harn täglich gesammelt, sein absolutes und spec. Gewicht bestimmt, so wie die Menge der festen Bestandtheile.

	Absol. Gew.	Spec. Gew.	Fester Rückstand.	
			p. C.	Summe.
Am 20. Juli	981	1,0293	8,087	79,34
— 21. —	1240	1,0219	6,612	81,99
— 22. —	998	1,0307	8,423	84,06
— 23. —	1075	1,0278	7,772	83,55
— 24. —	1184	1,0264	7,230	85,61
— 25. —	1384	1,0187	5,921	82,09
— 26. —	1113	1,0285	7,815	86,99
— 27. —	1092	1,0289	7,904	86,23
— 28. —	979	1,0338	9,068	88,78
— 29. —	1211	1,0263	7,238	87,85
— 30. —	1346	1,0243	6,673	89,84
— 31. —	1127	1,0290	7,838	88,38.

An die Vergleichung dieser Zahlen unter einander knüpfen sich zunächst dieselben Betrachtungen über den sehr relativen Werth der Schlüsse, die sich aus einzelnen Untersuchungen gesunden oder krankhaften Harns, besonders in Bezug auf absolutes oder spec. Gew. u. s. w. ziehen lassen; vergleichen wir dagegen diese Zahlenreihen mit den früher bei gemischter Kost gewonnenen Resultaten, so stellt sich schon hier ein ganz eigenthümliches Verhältniss heraus.

Stellen wir zunächst die erhaltenen Durchschnittszahlen zusammen:

	Bei gemischter Kost.	Bei animalischer Kost.
Absolutes Gew. des in 24 Stunden gelassenen Harns	1057,8 Gr.	1202,5 Gr.
Spec. Gew.	1,0220	1,0271
Procente des festen Rückstandes	6,5825	7,548
Summe der festen Bestandtheile	67,82	87,44.

Dass bei rein animalischer Kost sich die Quantität der Be-

standtheile des Harns vermehren müsse, liess sich ohne irgend eine Hypothese über die Stoffmetamorphose im thierischen Körper mit Sicherheit erwarten; auffallender ist, dass sich mit der Vermehrung der festen Bestandtheile auch der Wassergehalt des täglich gelassenen Harns um 125 Gr. vermehrt hat, zumal da diese Versuche im Juni angestellt wurden, während ich den Gehalt des Harns an Wasser bei gemischter Kost im October bestimmte.

Ziehen wir ein Mittel aus den letzten 5 Beobachtungen, die an den Tagen gemacht wurden, wo ich nur Eier verzehrte, so ergiebt sich für die Quantität der täglich durch den Harn excernirten festen Bestandtheile = 88,22 Gr. Da nun, die Salze abgerechnet, täglich an den 5 letzten Tagen ungefähr 350 Gr. trockner Nahrungsmittel aufgenommen wurden, so ist so ziemlich gerade der vierte Theil der festen Nahrungsstoffe durch den Harn bei animalischer Kost wieder ausgeschieden worden.

Ehe wir zu den weiteren quantitativen Veränderungen des Harns übergehen, fragt es sich, welche qualitative Veränderungen sich etwa an dem während der animalischen Kost entleerten Harne wahrnehmen liessen. Schon in meinem *Lehrbuche der physiol. Chemie, I. 360* habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Farbe des während dieser Kost gelassenen Harns sich wesentlich von der des bei gemischter Kost entleerten Urins unterschied. Die Farbe desselben wurde nämlich schon am zweiten Tage, nachdem Animalien genossen worden waren, blass strohgelb, die Flüssigkeit selbst völlig limpid, ganz so, wie wir den Harn von reissenden Thieren finden. Durch Salpetersäure wurde aus dem Harne unmittelbar (d. h. ohne vorhergegangene Concentration) ein sehr wenig gefärbter Harnstoff niedergeschlagen; häufig war der durch Salpetersäure ausgeschiedene salpetersaure Harnstoff völlig farblos. Die aus diesem Urin sich allmählig abscheidende Harnsäure ist blass lehmgelb gefärbt, wird aber an der Luft sehr bald licht scharlachroth. Das sich spontan abscheidende Sediment war übrigens in der Regel sehr gering. Die Harnsäure schied sich meist in so grossen Krystallen aus, dass die in der Flüssigkeit suspendirten Flimmern recht gut mit blossem Auge unterschieden werden konnten. Der Geruch des Harns war nur unbedeutend, schwach aromatisch, Reaction deutlich sauer; erst nach län-

gerer Zeit ging dieser Harn bei der Sommertemperatur in Zersetzung über.

Zunächst führe ich nur zwei ausführlichere Analysen an, die ich mit dem am 28. und am 30. Juli entleerten Harn nach den früher beschriebenen Methoden angestellt habe.

	V. 28. Juli.	V. 30. Juli.
Wasser	90,932	93,327
Harnstoff	5,379	4,165
Harnsäure	0,141	0,118
Milchsäure, frei	0,228	0,164
milchsaure Salze	0,167	0,102
in Wasser lösliche Extractivstoffe	0,082	0,061
in Alkohol — —	0,450	0,324
Schleim	0,009	0,011
Kochsalz und Salmiak	0,537	0,346
schwefelsaure Salze	1,151	0,708
phosphorsaures Natron	0,552	0,404
phosphorsaure Erden	0,372	0,270.

Ehe wir diese beiden Analysen mit den früher mitgetheilten Analysen des Harns bei gemischter Kost (vergl. dies. Journ. XXV. 25) vergleichen, stellen wir nach den gemachten Beobachtungen die Verhältnisse fest, in denen hier die wichtigeren Bestandtheile des Harns zu den übrigen und zu dem festen Rückstande überhaupt stehen.

In Bezug auf die täglich excernirten Quantitäten von *Harnstoff* und dessen Verhältniss zu den übrigen Bestandtheilen sind folgende 6 Beobachtungen gemacht worden:

	Harnstoff v. 100 Th. Harn.	Gehalt des Harnstoffes in 100 Th. festen Rückstandes.	Summe des täglich excernirten Harnstoffes.
23. Juli	4,571	58,815	49,134 Gr.
27. —	4,667	59,043	50,913 —
28. —	5,379	59,320	52,034 —
29. —	4,619	63,811	56,095 —
30. —	4,165	62,413	54,071 —
31. —	5,036	64,382	56,887 —

Aus diesen 6 Bestimmungen ersehen wir zunächst, dass bei animalischer Kost im Durchschnitte täglich 53,198 Gr. Harnstoff excernirt wurden, und dass in 100 Th. des festen Harn-

rückstandes im Mittel 61,297 Th. Harnstoff enthalten waren. Legen wir nun die oben mitgetheilten (Bd. XXV. 25) Bestimmungen für die normalen Verhältnisse zu Grunde, so ergiebt sich, dass bei der animalischen Kost 20,7 Gr. Harnstoff mehr ausgeschieden wurden als bei gemischter (denn 53,198 — 32,498 = 20,700). Bei gemischter Kost ist das Verhältniss des Harnstoffes zu den übrigen festen Bestandtheilen = 100 : 116, bei der animalischen dagegen = 100 : 63. Hiernach hat bei der stickstoffreichen animalischen Kost nicht nur eine absolute, sondern auch eine sehr bedeutende relative Vermehrung des ausgeschiedenen Harnstoffes stattgefunden.

Ziehen wir endlich aus den 4 letzten, über den Harnstoffgehalt des Urins gemachten Beobachtungen das Mittel, um die Quantität des zur Bildung von Harnstoff verwandten Albumins berechnen zu können, so sind täglich 54,772 Gr. Harnstoff entleert worden; da nun in diesen 25,623 Gr. Stickstoff enthalten sind, so müssen von den 189,7 Gr. des täglich aufgenommenen trocknen Albumins 161,2 Gr. ihren Stickstoff zur Bildung von Harnstoff hergegeben haben.

In Bezug auf die quantitativen Verhältnisse der *Harnsäure* sind bei dieser Reihe von Beobachtungen 4 Versuche an den letzten 4 Tagen nach reiner Eierkost angestellt worden.

	Harnsäure in 100 Th. Harn.	Harnsäure in 100 Th. fester Bestandtheile.	Summe der täglich ausgeschied. Säure.
28. Juli	0,141	1,554	1,371 Gr.
29. —	0,120	1,630	1,432 —
30. —	0,118	1,764	1,565 —
31. —	0,137	1,749	1,546 —

Es wurden also an den letzten 4 Tagen während der Eierkost täglich im Durchschnitt 1,478 Gr. Harnsäure mit dem Urin ausgeschieden; in 100 Th. des festen Harnrückstandes waren aber im Mittel 1,674 Th. Harnsäure enthalten. Da bei gemischter Kost (vergl. Bd. XXV. 27) täglich von mir 1,183 Gr. Harnsäure ausgeschieden werden, so hat also die reine Eierkost eine tägliche Vermehrung von nur 0,295 Gr. Harnsäure veranlasst. Es ist hieraus wohl mit Sicherheit zu schliessen, dass animalische Kost kaum eine Vermehrung der Harnsäurebildung im *gesunden* Organismus hervorzubringen im Stande ist. Finden

gerer Zeit ging dieser Harn bei der Somm... biere nur wenig
setzung über. ... ag hat, wie aus spä-

Zunächst führe ich nur zwei ... n wird, in ganz ande-
die ich mit dem am 28. und am ...
den früher beschriebenen Meth' Verhältniss der Harnsäure zu
... ilen des Harns = 1 : 58,5, bei
Wasser ,7. In Bezug auf die festen Be-
Harnstoff ist also die Quantität der ausgeschiedenen
Harnsäure Geringes vermindert worden; die Differenz
Milchsäur ... dass kaum etwas auf diese Zahlen zu
milchs... gering, Anders verhält es sich jedoch mit dem Ver-
In ... wird. Harnsäure zum Harnstoffe; bei gemischter Kost
... der dieses Verhältniss = 1 : 27,0, während bei der Eier-
... wir Verhältniss = 1 : 32,7 ist. Demnach hat sich bei die-
... das die Harnsäure keineswegs dem Harnstoffe proportional
... Kost vermehrt. Es ist also wohl nicht anzunehmen, dass die Harn-
säure sich gleichmässig, wie etwa der Harnstoff, aus dem Pro-
teïn erzeuge. Nehmen wir aber an, dass die Harnsäure in die-
sem Falle aus zersetzten Proteïnverbindungen entstanden sei, so
würden ihrem Stickstoffgehalte nach von dem täglich aufgenom-
menen Albumin 3,100 Gr. zur Bildung der 1,478 Gr. Harn-
säure, die täglich ausgeschieden wurden, verwandt worden sein.

Während der letzten 4 Beobachtungen wurde auch die *freie Milchsäure* zu bestimmen gesucht; die Ergebnisse sind folgende:

	In 100 Th. Harn.	In 100 Th. fester Bestandtheile.	Täglich.
28. Juli	0,228	2,514	2,232 Gr.
29. —	0,169	2,411	2,056 —
30. —	0,164	2,457	2,207 —
31. —	0,193	2,461	2,175 —

Sonach wurden während der Eierkost täglich im Durchschnitte 2,167 Gr. freier Milchsäure entleert, eine Menge, welche in gar keinem Verhältnisse zu dem ausgeschiedenen Harnstoffe steht, so dass also in diesem Falle ohne allen Zweifel der grösste Theil des Harnstoffes nicht an Milchsäure gebunden war. Die Quantität der an Basen gebundenen Milchsäure war zu gering, als dass bei der grossen Mangelhaftigkeit der Tren-

'hode auch nur ein annäherndes Resultat mitgetheilt
'nnte.

ıg auf die *phosphorsauren Erden* sind von mir noch
ṛen gemacht worden:

	In 100 Th. Harn.	In 100 Th. fester Bestandtheile.	Täglich.
	0,309	3,913	3,374 Gr.
	0,372	4,102	3,642 —
–	0,299	4,134	3,632 —
ɔ0. —	0,270	4,046	3,635 —
31. —	0,313	3,994	3,530 —

Im Mittel dieser 5 Beobachtungen wurden während der Eierkost hiernach täglich = 3,562 Gr. phosphorsaure Erden durch den Harn entleert. Die phosphorsauren Erden finden sich im Harne in sehr variabeln Mengen; um so auffallender ist es, dass, während ich die Quantität der bei gemischter Kost entleerten Erdsalze im Mittel = 1,130 Gr. fand, sich bei der reinen Eierkost die Quantitäten der ausgeschiedenen Salze nicht nur unter einander ziemlich gleich blieben, sondern dass auch dieselben bedeutend grösser waren als das bei gemischter Kost gefundene Mittel.

Nehmen wir den Gehalt des Albumins an phosphorsauren Erden zu 2 p.C. an, so hätte ich nach obigen Bestimmungen täglich 3,794 Gr. phosphorsaure Erden zu mir genommen. Es würde nun gewiss sehr irrig sein, wollten wir annehmen, dass von diesen 3,794 Gr. Erden 3,562 Gr. durch den Urin wieder abgeführt und die übrigen 0,232 Gr. durch den Darmcanal, die Hautabschuppung u. s. w. an die Aussenwelt wieder abgegeben worden wären. Denn wir nehmen bei gemischter Kost häufig weit grössere Mengen phosphorsaure Erden zu uns, ohne dass dadurch der Gehalt des Urins an diesen Substanzen in dem Grade vermehrt wird, als ich ihn hier gefunden habe. Die mit den Speisen aufgenommenen Erden gehen bekanntlich grösstentheils mit den festen Excrementen wieder fort; wir geben überhaupt mehr phosphorsaure Erden an die Aussenwelt wieder ab, als wir aufgenommen haben. Dieses Plus phosphorsaurer Erden, welches bei der thierischen Stoffmetamorphose selbst erzeugt werden muss, entsteht ohne allen Zweifel durch die Oxydation des im Albumin, Fibrin und anderen Stoffen enthaltenen

Phosphors. Diess wird durch die hier mitgetheilte Beobachtung vollkommen bestätigt; im Dotteröl haben wir nämlich ein phosphorreicheres festes Fett und ein phosphorärmeres flüssiges. Dieses bei reiner Eierkost in so reichlicher Menge zugeführte Oel wird von den Saugadern des Darmcanals in die Säftemasse vollkommen übergeführt, während die phosphorsauren Erden nur theilweise absorbirt werden; die Vermehrung des phosphorsauren Kalkes hängt hier also gewiss hauptsächlich von der Bildung von Phosphorsäure aus den Proteïnverbindungen und dem Eieröl ab; der Kalk findet sich im Blute in solcher Menge und wird diesem schon mit dem Trinkwasser zugeführt, so dass die gebildete Phosphorsäure sich leicht mit ihm zu Knochenerde verbinden kann.

Dasselbe bestätigt sich auch, wenn wir die Quantitäten des ausgeschiedenen phosphorsauren Natrons vergleichen. Nach den früher mitgetheilten Untersuchungen entleerte ich bei gemischter Kost täglich im Durchschnitte 3,673 Gr. phosphorsaures Natron, während aus den hier mitgetheilten ausführlichen Analysen erhellt, dass ich bei der Eierkost täglich ungefähr 5,217 Gr. durch den Urin abschied.

Ueber die schwefelsauren Salze werden wir weiter unten bei einer andern Gelegenheit sprechen.

Beobachtungen beim Genusse rein vegetabilischer Nahrungsmittel.

Obgleich sich im voraus erwarten liess, dass der Genuss rein vegetabilischer Nahrungsmittel rücksichtlich des allgemeinen Befindens kaum Störungen hervorbringen und nur geringe Aenderungen bedingen werde, so unternahmen wir es doch, einige Zeit hindurch nur Vegetabilien zu geniessen. Die folgenden Beobachtungen wurden von mir und Prof. Hasse im August des Jahres 1837 angestellt. Wir vermieden es völlig, mit Butter angemachte Speisen zu geniessen, assen wenig Obst, liessen aber die Speisen mit feinem Olivenöl anstatt mit Butter bereiten. Am 11. August begannen wir unsere Beobachtungen, konnten aber bis zu Ende derselben (27. Aug.) nicht die geringsten Veränderungen an den Excretionen und in dem allgemeinen Befinden wahrnehmen.

Der Harn war mehr von braungelblicher als gelber Farbe, von schwachem Geruche, deutlich saurer Reaction, die bei ei-

ner Temperatur von 15° C. meist erst nach 6—8 Tagen verschwand. Der Morgens gelassene Harn war dunkelbraun gefärbt und setzte sehr bald ein Schleimsediment ab; einige Zeit nach dessen Ausscheidung färbte sich die Oberfläche der Flüssigkeit lichter roth, und nun schieden sich hellröthlich gefärbte Krystalle von Harnsäure, theils als Sediment, theils an den Wänden des Gefässes aus.

Wir theilen zunächst die täglich entleerten Quantitäten von Urin und der darin enthaltenen festen Bestandtheile mit.

	Absol. Gew.	Spec. Gew.	Fester Rückstand. p.C.	Fester Rückstand. Summe.
12. Aug.	980	1,0289	6,760	66,248
13. —	765	1,0361	8,276	63,312
14. —	1059	1,0201	5,585	59,144
15. —	978	1,0257	6,013	58,807
16. —	1212	1,0164	5,001	60,612
17. —	817	1,0323	7,568	61,830
18. —	916	1,0268	6,309	57,790
19. —	720	1,0342	8,076	58,147
20. —	796	1,0298	7,090	56,436
21. —	931	1,0238	5,809	54,082
22. —	841	1,0286	6,701	56,355
23. —	892	1,0279	6,508	58,051.

Stellen wir zunächst die aus diesen Beobachtungen resultirenden Mittelzahlen mit denen zusammen, die wir bei gemischter und bei animalischer Kost gewonnen haben.

	Bei gemischter Kost.	Bei animalischer Kost.	Bei vegetabilischer Kost.
Quantität des täglich entleerten Harns	1057,8 Gr.	1202,5 Gr.	909 Gr.
Spec. Gewicht	1,0220	1,0271	1,0275
Fester Rückstand in 100 Th. Harn	6,5825	7,548	6,641
Feste Bestandtheile, in 24 Stunden entleert	67,82 Gr.	87,44 Gr.	59,235 G.

Die Vergleichung der absoluten Gewichte des täglich bei verschiedener Kost entleerten Harns kann höchstens zeigen, dass auf den Wassergehalt des Harns im Allgemeinen keine Rücksicht genommen werden darf; denn dass ich bei dem Genusse

reiner Vegetabilien täglich sehr wenig Harn entleerte, liegt wohl lediglich daran, dass während der heissen Augusttage des Jahres 1837 die Transspiration sehr stark war.

Aus einer Vergleichung der mittleren spec. Gewichte mit den in 100 Th. Harn enthaltenen festen Bestandtheilen ersehen wir, dass wenigstens hier kein bestimmtes Verhältniss zwischen der Dichtigkeit des Harns und seinem Gehalte an festen Bestandtheilen stattfindet. Wir finden also hier den schon oben ausgesprochenen Satz bestätigt, dass verschiedene Bestandtheile im Harn eine verschiedene Dichtigkeit desselben bedingen, und dass somit nicht zu viel aus dem spec. Gewichte des Harns, zumal bei verschiedenen Individualitäten, geschlossen werden darf. Hierzu kommt, dass das spec. Gewicht des Harns nicht füglich bei 10 oder 15° C. genommen werden darf, da bei solchen mittleren oder untermittleren Temperaturen fast immer Ausscheidungen fester Bestandtheile stattfinden, die nothwendig der Genauigkeit der Bestimmungen Eintrag thun müssen. Ohne deshalb grossen Werth auf die hier mitgetheilten Bestimmungen der Dichtigkeit des Harns zu legen, habe ich doch stets das spec. Gewicht bei 30° C. zu finden gesucht.

In die Augen fallend ist die Verschiedenheit der Quantitäten fester Bestandtheile, welche bei verschiedener Kost täglich im Mittel mit dem Harne ausgeschieden wurden. Indessen liess sich aus dem schon früher Bemerkten fast a priori schliessen, dass bei rein vegetabilischer Kost die festen Bestandtheile des Harns sehr verringert sein würden.

Die Quantitäten ausgeschiedenen *Harnstoffes* wurden an 7 Tagen bestimmt:

	Harnstoff in 100 Th. Harn.	in 100 Th. festen Rückstandes.	täglich ausgeschieden.
17. Aug.	2,887	38,145	23,585
18. —	2,600	41,211	23,815
19. —	3,068	37,988	22,089
20. —	2,831	40,078	22,618
21. —	2,242	38,607	20,880
22. —	2,552	38,093	21,467
23. —	2,569	39,478	22,917.

Im Mittel finden sich hiernach in den festen Bestandtheilen

des bei vegetabilischer Kost entleerten Harns 39,086 p. C. Harnstoff, und täglich wurden während dieser Kost im Durchschnitte nur 22,481 Gr. Harnstoff durch die Nieren ausgeschieden.

Vergleichen wir diese Mittelzahlen mit den früher bei gemischter und animalischer Kost gewonnenen:

	In 100 Th. festen Rückstandes.	Täglich entleert.
Gemischte Kost	46,23	32,498 Gr.
animalische Kost	61,297	53,198 —
vegetabilische Kost	39,086	22,481 —

so ergiebt sich, dass bei vegetabilischer Kost das Verhältniss des Harnstoffes zu den übrigen festen Bestandtheilen = 100: 155,8 ist, während wir dasselbe bei gemischter Kost = 100: 116 und bei animalischer = 100:63 finden.

Der Harnstoffgehalt des Urins ist demnach bei der vegetabilischen Kost nicht blos absolut (täglich um 10,017 Gr.), sondern auch relativ bedeutend verringert worden.

In Bezug auf die quantitativen Verhältnisse der *Harnsäure* sind bei der vegetabilischen Kost 5 Bestimmungen von mir gemacht worden.

	Harnsäure		
	in 100 Th. Harn.	in 100 Th. f. Bestandth.	tägl. entleert.
17. Aug.	0,140	1,836	1,135
18. —	0,123	1,947	1,125
20. —	0,117	1,652	0,933
21. —	0,101	1,743	0,942
23. —	0,098	1,498	0,969.

Es wurden also an diesen 5 Tagen täglich im Durchschnitte 1,021 Gr. Harnsäure entleert; im festen Rückstande dieses Harns fanden sich aber im Mittel 1,737 p. C. Harnsäure.

Stellen wir auch hier wieder diese Zahlen mit den bei den früheren Beobachtungen gewonnenen Resultaten zusammen:

	In 100 Th. festen Rückstandes.	Täglich entleert.
Bei gemischter Kost	1,710	1,183 Gr.
— animalischer Kost	1,674	1,478 —
— vegetabilischer Kost	1,737	1,021 —

Demnach ist das Verhältniss der Harnsäure zu den übrigen festen Bestandtheilen bei gemischter Kost = 1:58,5, bei animalischer = 1:59,7 und bei vegetabilischer = 1:57,5, und das Verhältniss der Harnsäure zum Harnstoffe im ersten Falle = 1:27,0, im zweiten = 1:32,7 und im dritten = 1:22,5.

Wir ersehen aus den nur geringen Differenzen in der tä lichen Harnsäureausscheidung, dass die Bildung von Harnsä *im gesunden Zustande* des Organismus ziemlich unabhän von den genossenen Nahrungsmitteln ist, denn jene Differe von 0,162 Gr., um welche bei vegetabilischer Kost wenig Harnsäure ausgeschieden wird als bei gemischter, kann tr der entsprechenden Beobachtungen bei animalischer Kost in mosphärischen und anderen Einflüssen ihren Grund haben.

Freie Milchsäure.

	In 100 Th. Harn.	In 100 Th. festen Rückstandes.	Täglich entlee
20. Aug.	0,155	2,194	1,238
21. —	0,101	1,908	1,032
23. —	0,135	2,084	1,209.

Gebundene Milchsäure.

20. —	0,178	2,514	1,419
21. —	0,145	2,498	1,351
23. —	0,150	2,315	1,343.

Hiernach sind täglich im Mittel 1,189 Gr. freie und 1,371 Gr. gebundene Milchsäure bei vegetabilischer Kost durch den Harn ausgeschieden worden. Wir können diesen Zahlen wegen der Schwierigkeit, mit der sich die Milchsäure selbst nur an nähernd bestimmen lässt, zwar keinen grossen Werth beilegen, allein so viel geht doch mit Sicherheit daraus hervor, dass nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel weniger frei aber mehr gebundene Milchsäure als bei gemischter Kost entlee

	Bei gemischter Kost.	Bei animal. Kost.	Bei vegetab. K
Freie Milchsäure	1,462	2,167	1,189
gebundene —	1,162	?	1,371.

Es gewinnt also in der That den Anschein, als ob di Quantitäten ausgeschiedener Milchsäure sich bei verschieden Nahrungsmitteln gleich blieben und somit die Milchsäureaus*scheidung* unabhängig von der Nahrung überhaupt sei.

Andrerseits aber geht ziemlich bestimmt aus den vorli genden Resultaten hervor, dass die Milchsäure bei rein anim lischer Nahrung meistens frei, bei rein vegetabilischer dage grössern Theils gebunden von den Nieren abgeschieden w

Rücksichtlich der phosphorsauren und schwefelsauren

sich bei der Vergleichung mit den während der ge-
Kost erzeugten keine erheblichen Unterschiede, so
hier nur noch 3 Analysen des bei vegetabilischer
einem Tage gelassenen und zusammengemischten Harns
. Auch hier wurden die einzelnen Bestandtheile nicht
r und derselben Harnquantität bestimmt und die Extrac-
salzfrei durch Abzug von den übrigen Harnbestand-
erechnet.

	20. Aug.	21. Aug.	23. Aug.
r	92,910	94,191	93,492
off	2,831	2,242	2,569
iure	0,117	0,101	0,098
äure, freie	0,155	0,101	0,135
aure Salze	0,239	0,198	0,206
tivstoffe, nur in Wasser löslich	0,380	0,281	0,334
— in Alkohol —	1,784	1,378	1,577
m	0,012	0,010	0,010
alz und Salmiak	0,380	0,307	0,371
felsaure Salze	0,716	0,714	0,723
orsaures Natron	0,354	0,368	0,374
orsaure Erden	0,122	0,109	0,111.

gleichen wir diese 3 Analysen mit den früher mitge-
so ist der auffallendste Unterschied, der sich zwischen
ne bei rein vegetabilischer Kost und dem bei dem Ge-
derer Nahrungsmittel herausstellt, ohne Zweifel in dem
an Extractivstoffen zu erkennen. Berechnen wir näm-
den mitgetheilten Analysen die Mengen in Alkohol lös-
d unlöslicher Extractivstoffe, so ergiebt sich folgendes
e Verhältniss aus den Mittelzahlen:

Extractivstoffe.

	In 100 Th. festen Rückstandes.	Täglich entleert.
ischter Kost	16,637	10,489 Gr.
al. —	5,818	5,196 —
tabil. —	29,482	16,499 —

erische Nahrungsmittel bedingen also eine relative und
Verminderung von Extractivstoffen im Harne, während
ische die Quantität dieser Stoffe relativ und absolut ver-

mehren. Die Entstehung der Extractivstoffe im Harne ist daher hauptsächlich aus den vegetabilischen Stoffen herzuleiten.

Beobachtungen beim Genusse stickstofffreier Nahrungsmittel.

Weit schwieriger als die bisher mitgetheilten Beobachtungen ist der Versuch einer völlig stickstofffreien Kost auszuführen. Denn abgesehen davon, dass es sehr viel Ueberwindung kostet, sich der gewöhnlichsten Bedürfnisse zu entschlagen, und dass man sich im Allgemeinen äusserst übel beim Genusse von reinem Zucker, Stärkemehl und dergl. fühlt, ist der Versuch nicht leicht länger als 2, höchstens 3 Tage fortzusetzen, weil später eine wahrhaft krankhafte Reaction des Organismus eintritt und somit eine rein physiologische Beobachtung nicht mehr möglich ist. Es kam mir nämlich hierbei nicht sowohl darauf an, zu erfahren, welche krankhaften Symptome und Veränderungen sich bei dem Genusse stickstofffreier Nahrungsmittel einstellten, als vielmehr darauf, in welcher Weise bei ganz normaler Stoffmetamorphose im thierischen Organismus die azotlosen Substanzen verändert und ausgeschieden würden.

An diesem Orte, wo blos die veränderte Urinausscheidung in Frage gestellt wird, bemerke ich blos in Bezug auf die genossenen Substanzen, dass sich fetthaltige stickstofffreie Substanzen besser nehmen lassen und die Verdauung weit später beeinträchtigen als fettfreie. Anfangs versuchte ich die azotfreie Kost nur mit einem Gemenge von Stärkemehl, Rohr- und Milchzucker; später nährte ich mich aber von Mandelölemulsionen mit Zucker oder Stärkemehl; letztere vertrug ich 3 Tage hindurch so, dass ich mich, sobald ich wieder stickstoffhaltige Nahrungsmittel zu mir nahm, alsbald wieder ganz wohl fühlte, ein Zeichen, dass die krankhaften Erscheinungen, welche sich während der Versuchszeit zeigten, nur von dem Mangel an stickstoffhaltiger Kost, nicht aber von einer wahrhaften Verdauungsstörung herrührten. Bemerken muss ich aber noch, dass wahrhafte Verdauungsstörung wohl eingetreten sein würde, wenn ich selbst die ölhaltigen Nahrungsmittel bis zur Sättigung hätte geniessen wollen; der Versuch glich daher theilweise auch mehr einer Hungercur. Ich verbrauchte täglich ungefähr 400 Gr. Stärkemehl, Zucker und Gummi und 125 Gr. Mandelöl, welche zusammen circa 280 Gr. oder 18 Loth Kohlenstoff

halten. Hiernach nahm ich also trotz des fühlbaren Hungers Gr. Kohlenstoff mehr als bei reiner Eierkost zu mir.

Der Harn, welcher nach 24stündigem Genusse von azotn Stoffen gelassen wird, zeichnet sich durch die fast braune Farbe und die sehr geringe saure Reaction aus, nie war jedoch ganz ohne saure Reaction; mit Salzsäure versetzt, wickelte er den widrigen Geruch, den wir bei gewöhnlichem ne auf Zusatz von Mineralsäuren zu beobachten pflegen, wurde noch dunkler gefärbt; eine Abscheidung von Harn'e war dabei nicht wahrzunehmen. Nach 24—36 Stunden te sich bei einer Temperatur zwischen 14 und 18° C. be alkalische Reaction ein. Wichtig war es, solchen Harn die Gegenwart von Hippursäure zu untersuchen; es fand aber neben Harnsäure nicht eine Spur jener Säure in dem ne von 5 verschiedenen Beobachtungen.

Folgende Analysen sind mit dem Harne angestellt worden, im Juni 1840 am 2. und 3. Tage rein azotloser, aber öliger Kost entleert wurde.

	I.	II.
Wasser	95,398	96,511
Harnstoff	1,892	1,108
Harnsäure	0,089	0,054
Milchsäure und milchsaure Salze	0,498	0,511
in Wasser nur löslicher Extractivstoff	0,280	0,276
in Alkohol — —	0,832	0,878
Schleim	0,011	0,011
Kochsalz und Salmiak	0,274	0,114
schwefelsaure Salze	0,325	0,298
phosphorsaures Natron	0,301	0,248
phosphorsaure Erden	0,100	0,091.

Da am zweiten Tage 977 Gr., am dritten aber 1113 Gr. n gelassen worden waren, so sind somit excernirt worden:

	Feste Bestandth.	Harnstoff.	Harnsäure.	Milchsaure Salze.	Extractivstoffe.
2. Tage	44,524 Gr.	18,484 Gr.	0,869 Gr.	4,865 Gr.	10,864 Gr.
3. —	38,836 —	12,332 —	0,601 —	5,687 —	12,844 —

Bei Vergleichung dieser Zahlen mit den früher mitgetheilfinden wir, dass die Vermehrung der Extractivstoffe und hsauren Salze im Harne bei azotloser Kost noch grösser

ist als bei vegetabilischer. Wir haben hierin nur eine Bestätigung dessen, was wir bereits in Bezug auf die Umänderung des Harns bei vegetabilischer Kost ausgesprochen haben. Hinzuzufügen ist nur noch, dass die milchsauren Salze sich zweifelsohne auf Kosten des Harnstoffes und vielleicht auch der Harnsäure vermehrt haben, denn die milchsauren Salze bestehen hier zu wenigstens $^{10}/_{11}$ aus kohlensaurem Ammoniak; zur Sättigung der vergrösserten Menge Milchsäure ist aus den untauglich gewordenen stickstoffhaltigen Substraten mehr Ammoniak als Harnstoff erzeugt worden.

Als Resumé der mitgetheilten Untersuchungen stellen wir hier nur noch die Quantitäten der täglich ausgeschiedenen festen Bestandtheile des Harns zusammen.

	Feste Bestandth.	Harnstoff.	Harnsäure.	Milchsäure u. milchs. Salze.	Extractivstoff.
Bei gemischter Kost	67,82	32,498	1,183	2,725	10,489
— animal. —	87,44	53,198	1,478	2,167	5,196
— vegetabil. —	59,24	22,481	1,021	2,669	16,499
— stickstofffr. —	41,68	15,408	0,735	5,276	11,854

(Fortsetzung folgt.)

XLII.

Ueber die Bestandtheile der Knochen in einigen Krankheiten.

Von

H. NASSE.

Da es bis jetzt immer noch an Aufschluss über die Veränderungen der Zusammensetzung der Knochen in den verschiedenen allgemeinen Krankheiten mangelt und die vorhandenen Analysen keineswegs übereinstimmen, so habe ich eine Untersuchung derselben angefangen, von welcher ich das bereits Vollendete jetzt schon mitzutheilen nicht für überflüssig halte. Es betreffen die angestellten 15 Analysen nicht lauter solche Knochen, deren Untersuchung gerade am wünschenswerthesten wäre, nämlich von dyskrasischen Kranken genommen, — leider bietet sich mir nicht die Gelegenheit dar, die geeignetsten Gegenstände auszuwählen —; indessen gehören mehrere der analysirten Knochen zu solchen, deren Analyse am

meisten Interesse darbietet, und die übrigen sind zu Vergleichungen von grossem Werthe.

Es ist bei den vergleichenden Analysen von Knochen durchaus erforderlich, die Stücke stets von derselben Stelle des Skelets zu nehmen; keine Knochen sind hierzu passender als die Rippen, von denen man ohne Verstümmelung der Leiche leicht die vorderen Enden 3—4″ weit absägen kann. Die auf diese Weise erhaltenen Knochenstücke befreite ich von allem Knorpel und weichen Theilen mit Inbegriff des Periosteums und wog dieselben im frischen Zustande. Nachdem sie in der Siedehitze getrocknet waren, wurden sie mit Aether ausgekocht und dann calcinirt. Aus der weissen Asche zog ich darauf zuerst die löslichen Salze aus. Die beiden Kalksalze und die Magnesia wurden nach ihrer Auflösung in Salzsäure auf die gewöhnliche, leider etwas unvollständige Weise (der phosphorsaure Kalk scheint nicht immer in derselben Verbindungsstufe gefällt zu werden) durch Aetzammoniak, dann durch oxalsaures Ammoniak und zuletzt durch phosphorsaures Natron mit Zusatz von Ammoniak getrennt.

Die untersuchten Rippenstücken hatten folgenden Kranken angehört:

I. Ein 18jähriger Jüngling mit vereiterten Lungentuberkeln und Wasserkopf.

Die Rippen platt und fest.

II. Eine 50jährige Frau, die früher sehr stark an *Rhachitis* gelitten, mit Geschwüren des Dickdarms und einem sechswöchentlichen mässigen Durchfalle.

Die Rippen hart, dick und verbogen.

III. Ein 49jähriger Mann, mit Markschwamm des Magens, sehr abgemagert.

Die Rippen leicht und sehr zerbrechlich.

IV. Ein 70jähriger Mann, ein starker Branntweintrinker, sehr schlecht genährt.

Die Rippen leicht und sehr zerbrechlich.

V. Ein 40jähriger Mann, seit 2 Jahren kränklich, abgemagert, mit Geschwüren des Darmcanals (und Durchfall), ohne Lungentuberkeln.

VI. Ein 17jähriger kleiner magerer Knabe, früher scrofulös, dann epileptisch, zuletzt schlafsüchtig, mit Lähmung der

Harnblase. Im Gehirn fand sich blos etwas Verhärtung, in der Lunge Brand und nur sehr wenige Tuberkeln.

Die Rippen fein, dünn, leicht, elastisch.

VII. Ein ungefähr 50jähriger Mann mit einem Herzfehler und daraus entsprungener, jedoch nicht sehr beträchtlicher Wassersucht, plötzlich und daher in einem nicht sehr abgemagerten Zustande gestorben.

Die Rippen sehr fest.

VIII. Ein 16jähriger Knabe, sehr abgemagert, mit Lungentuberkeln.

Die Rippen auffallend saftig, so dass das Periosteum sich ausserordentlich leicht abziehen liess.

IX. Ein 19jähriger Jüngling, mit Lungentuberkeln im Zustande der anfangenden Erweichung, noch ziemlich gut ernährt, ohne starke Ausleerungen und nur seit einigen Wochen erst am hektischen Fieber leidend.

Die Knochen sehr fest, das Periosteum schwer ablösbar.

X. Ein 36jähriger, kräftig gebauter Mann, an eine ziemliche Quantität Branntwein gewöhnt, im Zustande grosser Abmagerung an einer äusserst rasch entwickelten Lungenschwindsucht gestorben.

Die Rippen platt und ziemlich fein.

XI. Ein 30jähriger Mann, mit einem chronischen Gehirnleiden, an Lungenentzündung und Lungenlähmung ohne vorausgegangene Abmagerung gestorben.

Die Knochen sehr hart und dick.

XII. Eine 24jährige Frau, vor 3 Wochen entbunden, mit Eiterung der Schenkelvene und eiterigem Ergusse in den Herzbeutel.

Die Rippen fein gebaut.

XIII. Ein 21jähriger junger Mann, mit allgemeiner chronischer Wassersucht, die nach einer Brustfellentzündung entstanden war, durch eine Vergrösserung und Verhärtung der Milz aber unterhalten wurde.

Die Rippen dünn, leicht, blutreich und fettig.

XIV. Ein 48jähriger, sehr fetter Mann, dem Branntwein in einem sehr hohen Grade ergeben, plötzlich apoplektisch gestorben.

Die Rippen rundlich, nicht hart, blutreich und fettig.

XV. Ein 25jähriger magerer Mann, mit Hirnwassersucht und einem kleinen Abscesse im Gehirn.

Die Rippen platt, hart, weiss, blutleer.

Die Analyse dieser 15 Knochen lieferte nun folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Fett	2,17	14,85	2,78	34,70	2,89	9,83	14,46	2,78
Gallerte (Eiweiss, Faserstoff)	52,10	37,17	39,33	31,36	44,02	42,02	37,56	41,77
phosphorsaurer Kalk	35,96	39,53	48,70	27,84	37,39	43,69	40,74	47,93
kohlensaurer Kalk	8,15	6,34	6,67	5,22	13,08	2,79	6,11	6,52
in Wasser lösl. Salze	0,60	0,43	0,59	0,60	0,61	0,56	0,49	0,54
kohlensaure Magnesia	1,02	0,23	0,28	0,28	2,51	0,21	0,35	0,36
Verlust		1,95	1,65	0		1,35	0,29	

	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
Fett	3,75	2,27	6,82	50,57	14,37	11,63	45,10
Gallerte (Eiw., Faserstoff)	41,02	44,96	40,56		37,48	44,93	
phosphorsaurer Kalk	44,21	43,85	45,44	36,41	41,10	37,33	45,85
kohlensaurer Kalk	10,37	7,11	5,58	12,44	5,96	4,71	7,07
in Wasser lösl. Salze	0,47	0,58	0,52	0,48	0,50	0,46	0,44
kohlensaure Magnesia	0,18	1,23	1,08	0,10	0,04	0,08	0,22
Verlust	0			0	0,55	0,86	1,23.

Es sind diese Verhältnisse procentisch auf die getrockneten und nicht auf die frischen Knochen berechnet, weil der Wassergehalt durch den Zutritt der Luft so veränderlich ist. Im Durchschnitte betrug derselbe 42,8 p. C., nämlich in den einzelnen Fällen:

I. 42,1. — II. 36,6. — III. 51,85. — IV. 40,7. — V. 54,3. — VI. 45,1. — VII. 40,3. — VIII. 45,6. — IX. 43,2. — XI. 44,1. — XII. 43,1. — XIII. 37,2. — XIV. 39,9. — XV. 35,8.

Es scheint somit nicht, dass die Härte der Knochen, welche ich bei jedem im frischen Zustande bestimmt habe, mit dem Wassergehalte in einem Verhältnisse steht, noch dass in der Wassersucht das Knochengewebe mehr Wasser als sonst aufzunehmen im Stande ist.

Weil in der Zusammensetzung der Knochen das Verhältniss der animalischen Bestandtheile zu den Erden und Salzen das wichtigste ist, so stelle ich diess von den einzelnen Analysen hier neben einander.

I.	54,27 : 45,73	IX.	44,77 : 55,23
II.	51,52 : 48,48	X.	47,23 : 52,77
III.	42,11 : 57,89	XI.	47,38 : 52,62
IV.	66,06 : 33,94	XII.	50,57 : 49,43
V.	46,41 : 53,59	XIII.	51,85 : 48,15
VI.	51,40 : 48,60	XIV.	56,56 : 43,44
VII.	52,02 : 47,98	XV.	45,19 : 54,81.
VIII.	44,55 : 55,45		

Das Mittel für die thierischen Bestandtheile ist 50,12, das für die anorganischen 49,88, so dass also zwischen beiden fast gar kein Gewichtsunterschied existirt. Bei den Branntweintrinkern (IV. und XIV.) überwiegen beträchtlich die ersteren und bewirken eine grössere Mürbheit der Knochen; im Markschwamme dagegen (III.) ist die Menge derselben am geringsten. Die Knochen sind hier gar nicht weich, aber sehr zerbrechlich. In der Wassersucht (VII. und XIII.) zeigt sich wenig Abweichung von der Mittelzahl, in der Schwindsucht (VIII., IX. u. X.), so wie auch bei Abmagerung aus anderen Ursachen (XV.) eine Abnahme der animalischen Bestandtheile. Das durch Aether ausgezogene Fett ist grösstentheils ein flüssiges; ganz ölig ist es bei den Branntweintrinkern. Es enthält Phosphor; 100 Th., mit der dreifachen Menge kohlensaurem Kalk eingeäschert, gaben 6,6 phosphorsauren Kalk, der, wenn man ihn als $\dot{C}a_8\dddot{P}_3$ berechnet, 3,1977 Phosphorsäure oder 1,4057 Phosphor enthält. Wenn man daher, ohne vorher das Fett ausgezogen zu haben, die Knochen brennt, so wird immer ein gewisser, wenn auch meist kleiner Theil des kohlensauren Kalkes in phosphorsauren verwandelt. — Die mittlere Menge Fett beträgt in den obigen Analysen 9,37 p. C., bei den vier Schwindsüchtigen nur 2,67, bei dem am Markschwamme Leidenden nicht viel mehr (2,78). Dagegen zeigen die Rippen der beiden Wassersüchtigen eine ziemlich beträchtliche Vermehrung des Fettes, und zwar in einer fast ganz gleichlautenden Zahl (14,46 und 14,37). Auffallend gross ist der Fettgehalt bei dem alten Branntweintrinker (IV.), er übertrifft den der Schwindsüchtigen um das Dreizehnfache. Die Vermehrung bei dem andern Branntweintrinker (XIV.) würde unstreitig grösser ausgefallen sein, wenn die Rippen desselben nicht ausnahmsweise ein Jahr lang gelegen hätten, ehe sie mit Aether behandelt wurden. — Wenn man den Fall IV. bei Ziehung des Mittels ausschliesst, so fällt dasselbe um 2,11. Die so gewonnene Zahl 7,26 kommt der des am besten genährten und an keiner allgemeinen Krankheit gestorbenen Mannes (XI.) am nächsten. — Die Zunahme des Fettes geschieht sowohl auf Kosten der Gallerte als des Kalkes. Die Verminderung der Menge der Gallerte (das Mittel derselben ist 42,86) fällt jedesmal mit einer Vermehrung des Fettgehaltes zusammen, nicht so die Verminderung des Kalkes.

Das mittlere Verhältniss des phosphorsauren Kalkes zum kohlensauren ist in den obigen Analysen 41,09 : 7,22 (ohne Fall IV. aber 42,03 : 7,70). Die Zunahme von diesem bedingt keinesweges eine entsprechende Abnahme von jenem (I. V. XII.), eben so wenig wie umgekehrt die Abnahme von diesem die Zunahme von jenem, wenn gleich diess zuweilen (VI. XI.) der Fall ist. Bei beiden Branntweintrinkern haben die Kalksalze abgenommen, der kohlensaure Kalk jedoch mehr als der phosphorsaure. Auch später noch näher zu beschreibende Versuche an Thieren bewiesen, dass jener immer zuerst schwindet, dieser nur sehr langsam sich vermindert. — In der Tuberkelschwindsucht (VIII. IX. X.) hat, mit Ausnahme des einen complicirten Falles (I.) der Kalkgehalt der Rippen im Verhältnisse zu den animalischen Bestandtheilen nicht abgenommen; die beiden Gehirnkranken (VI. XI.) zeigen dagegen bei einer mittlern Menge phosphorsauren Kalkes eine Verminderung des kohlensauren. Geringer, aber doch noch deutlich bemerkbar ist diese bei den zwei Wassersüchtigen (VII. XIII.).

Die Menge der löslichen Salze in den Knochen bleibt sich immer ziemlich gleich, die Schwankungen liegen innerhalb naher Grenzen (0,44 und 0,61) und das Mittel ist 0,52. — Behufs einer Analyse habe ich die löslichen Salze aus den Rippenstücken von 6 Fällen gesammelt und so gegen 10 Gr. Salz gewonnen, dessen Säuren ich bestimmte und als an Natron gebunden berechnete. Die 0,52 p. C. löslicher Salze enthalten dieser Untersuchung zufolge:

Kohlensaures (milchsaures) Natron	0,253
Chlornatrium	0,134
phosphorsaures Natron	0,101
schwefelsaures Natron	0,032
	0,520.

Dieses Verhältniss der einzelnen Salze ist nicht das im Blute vorhandene; in diesem beträgt das Kochsalz weit mehr als die Hälfte der übrigen Salze, in den Knochen aber nicht viel mehr als ¼. Bei dem Manne mit Markschwamm waren nur 0,066 in 0,59 p. C. Kochsalz. — Das kohlensaure oder milchsaure Alkali ist wohl grösstentheils mit der Gallerte verbunden; das phosphorsaure und schwefelsaure sind unstreitig zum Theil erst aus Verbindung der frisch beim Verbrennen aus Phosphor und Schwefel entwickelten oder an Kalk gebunden gewesenen

Säure mit dem kohlensauren Natron entstanden. Das Chlornatrium dagegen ist als solches schon in dem Blute oder in der parenchymatösen Flüssigkeit der Knochen enthalten gewesen. — Das Blut der Menschen enthält durchschnittlich 0,469 p. C. Kochsalz; es entsprechen also 0,134 Th. von diesem 28,5 Th. von jenem. In 28,5 Th. Blut befinden sich 22,76 Th. Wasser; zieht man diese von der Wassermenge ab, welche 100 Th. fester Bestandtheile der Knochen entspricht (74,8 Th. nämlich), so bleiben 52,04 Th. Wasser übrig, die nicht als Blut oder als Serum, sondern als reines Wasser die Knochensubstanz tränken. Von den 42,86 p.C. animalischer Bestandtheile der Knochen, die nach Abzug des Fettes als Mittelzahl aus obigen Analysen sich herausstellen, müssen nach dieser Berechnung 5,74 p.C. als feste Bestandtheile des Blutes abgezogen werden, um die Menge des Knochenleims zu schätzen. Immer bleibt aber noch diese Zahl ungenau, weil die Gefässe und die Medullarhaut nicht getrennt werden können.

Die Menge der Talkerde, als kohlensaure berechnet, beträgt im Durchschnitte ungefähr 0,2 p.C.

Schliesslich will ich noch eine Analyse der Rippenknorpel von Fall IV. mit der der Rippen desselben Menschen vergleichen.

	Knochen.	Knorpel.
Fett	34,70	3,16
Gallerte u. s. w.	31,36	87,70
phosphorsaurer Kalk	27,84	2,17
kohlensaurer —	5,22	3,07
lösliche Salze	0,60	3,08
Magnesia } Verlust }	0,28	0,14
		1,76.

Die 1,76 p.C. als Verlust angegebene Menge liess sich, des wiederholten anhaltenden Glühens ungeachtet, nicht weiss brennen.

Die Rippen enthielten 40,7, die Knorpel 54,8 p.C. Wasser.

Auffallend gross ist die Menge der löslichen Salze im Knorpel. Nur 0,593 p.C. waren Chlornatrium. Diese entsprechen 126,3 Th. Blut oder 25,4 Th. fester Bestandtheile desselben. In den 121,2 Th. Wasser, die mit 100 Th. trockner Knorpelsubstanz verbunden sind, ist demnach gerade so viel Kochsalz enthalten, als in 100,9 Wasser des Blutes.

Der kohlensaure Kalk, noch nicht $1/_5$ des ganzen Kalkgehaltes im Knochen erreichend, beträgt im Knorpel $3/_5$ des Kalkgehaltes.

XLIII.

Untersuchung der Moleculärveränderungen, welche der Zucker unter dem Einflusse des Wassers und der Wärme erleidet.

Von

E. SOUBEIRAN.

(*Journ. de pharm. No. 1. Janv. 1842. p. 1. et Févr. 1842. p. 89.*)

Die Modificationen, welche der Zucker unter der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers und der Wärme erleidet, sind von Seiten der Chemiker noch nicht der Gegenstand einer durchgeführten Arbeit gewesen, ungeachtet des hohen Interesses, welches sich daran knüpft. Es wird mir daher leicht sein, in wenig Worten das zusammenzufassen, was sie darüber bekannt gemacht haben.

Wenn man nach Thénard eine Auflösung von Rohrzucker lange Zeit einer Temperatur von 90—100° aussetzt, so färbt sie sich und der grösste Theil des darin enthaltenen Zuckers verliert die Eigenschaft zu krystallisiren. Der auf diese Weise nicht krystallisirbar gewordene Zucker bildet allem Anscheine nach eine neue Art. Berzelius sagt dagegen, dass, wenn man eine concentrirte Zuckerlösung über 100° erhitzt, der Zucker sich verändert und sich in nicht krystallisirbaren Zucker umwandelt. Fast mit denselben Worten drückt Liebig sich aus. Pelouze bemerkte, dass sich zugleich nicht krystallisirbarer Zucker und Traubenzucker bilden. Nach Bouchardat giebt die Umwandlung des Rohrzuckers einen nicht krystallisirbaren Sirup, welcher sich später in einen andern Zukker umwandelt. Endlich muss ich noch beifügen, dass Biot Rohrzucker sah, welcher auf die Art gekocht war, dass er beim Erkalten in den festen Zustand übergehen, einen Theil seines Rotationsvermögens verlieren und dem Stärkezucker analog werden konnte.

Aus diesen widersprechenden Behauptungen, von denen weder die einen noch die anderen, man muss es bekennen, durch Versuche gestützt worden sind, die mit gehöriger Ausdauer vorgenommen worden wären, ist es nicht möglich, einen Schluss zu ziehen, ausser, dass wir noch nichts über die Veränderun-

gen behaupten können, welche der Rohrzucker unter dem Einflusse der Wärme und des Wassers erleidet. Da die Analysen bewiesen haben, dass das Zuckerrohr und die Runkelrübe den grössten Theil des Zuckers, wo nicht allen, als krystallisirbaren Zucker enthalten, so muss man erstaunen, dass die Chemiker sich nicht genauer mit den Phänomenen beschäftigt haben, welche bei einer der ausgedehntesten und interessantesten Fabricationen vorkommen. Ich will es in dieser Abhandlung versuchen, einen Theil dieser Lücke auszufüllen und einiges Licht auf einen so schwierigen Gegenstand zu werfen. Ich werde durch die Natur der Substanzen selbst darauf geleitet, mich ein wenig auch mit den anderen Zuckerarten zu beschäftigen, weil die Veränderungen, welche sie durch die Wärme erleiden, sich, wie man später sehen wird, innig an die anschliessen, welche der Rohrzucker unter denselben Umständen erleidet. Der grössern Deutlichkeit wegen will ich zuvor angeben, welches die bekannten Zuckerarten sind. Sie lassen sich auf 3 Typen oder Hauptarten bringen.

Erste Art, *Rohrzucker*. Er ist völlig bestimmt. Man weiss nichts, was veranlassen könnte, mehrere Varietäten davon anzunehmen.

Zweite Art, *Traubenzucker* (Glycose von Dumas). Er unterscheidet sich durch seine Krystallisation in Körnern, durch seinen Geschmack, der nicht so zuckersüss ist wie der des Rohrzuckers, durch seine grössere Löslichkeit in Alkohol, durch die Leichtigkeit, mit der er sich in fester Gestalt aus seinen Auflösungen abscheidet, durch seine schnelle Veränderung unter dem Einflusse der Alkalien und durch sein Rotationsvermögen nach rechts, welches hinsichtlich seiner Intensität von dem des Rohrzuckers verschieden ist.

Dieser Zucker existirt fertig gebildet in dem Honig. Er setzt sich ab, wenn die Säfte der Früchte gesättigt und hinreichend concentrirt worden sind. Er erzeugt sich auch durch die Einwirkung der Diastase auf das Stärkemehl, oder wenn man den Sirup, welcher durch die Einwirkung der verdünnten Säuren auf die Stärke oder auf den Zucker entsteht, sich selbst überlässt. Man findet ihn auch fertig gebildet im diabetischen Harne.

Man nimmt im Allgemeinen an, dass zwischen diesen Zuk-

rarten von verschiedenem Ursprunge eine Identität stattfindet, enn jeder derselben gehörig gereinigt worden ist. Diese Idenit stützt sich indessen durchaus nicht auf hinreichende Verche. Bekanntlich hat Bouchardat die Bemerkung gemacht, as der von Trauben gegebene Körnerzucker nicht so lange ie der Satzmehlzucker der zersetzenden Einwirkung der vernnten Säuren widersteht. Nach Guérin-Varry enthält r aus Stärkemehl und gekeimter Gerste erhaltene Zucker 2 . Wasser mehr als der Traubenzucker. Vielleicht ist dasbe der Fall mit dem Honigzucker und dem, welchen die uren durch Umwandlung des Satzmehles geben.

Biot hat gezeigt, dass, wenn das Rotationsvermögen des wöhnlichen Stärkezuckers und des diabetischen Zuckers gleich id, ein durch Diastase erhaltener Stärkezucker ein grösseres ırmögen hatte, und dass dieses Vermögen fast doppelt so ırk bei einem Zucker war, den Jacquelain bereitet hatte, lem er $1/_{3000}$ Oxalsäure auf Stärkemehl bei einem starken ucke reagiren liess. Bei den Versuchen endlich, die Biot meinschaftlich mit Persoz anstellte, hatten diese Gelehrten sache zu vermuthen, dass verschiedene Zuckerarten gebildet erden, wenn verdünnte Schwefelsäure eine längere oder kürre Zeit auf Stärkemehl reagirt. Alle diese Thatsachen müsn von Neuem Versuchen unterworfen werden. Dieser Genstand, welchen man als gehörig untersucht betrachtet, errdert neue und mühsame Versuche.

Dritte Art, *nicht krystallisirbarer Zucker* (Chylariose, von *χυλάριον*, Sirup, wenn man die von Dumas für den Traubencker bereits angenommene Endung auf *ose* beibehält).

Diese Art hat viele dem Traubenzucker analoge Eigenhaften. Sie unterscheidet sich mit Bestimmtheit davon, weil e nicht krystallisirbar ist und weil sie die Polarisationsebene s polarisirten Lichtes links dreht. Unsere Kenntnisse von den rschiedenen Varietäten dieses Zuckers sind äusserst unbeimmt. Vielleicht rühren die Modificationen, welche man beachten kann, von Gemengen her. Folgendes ist der Standnct der Wissenschaft hinsichtlich dieses Gegenstandes.

1) Nicht krystallisirbarer Honigzucker. Er wurde immer ır mit Krümelzucker gemengt erhalten.

2) Nicht krystallisirbarer Zucker, welcher durch die Re-

ker der längern Einwirkung der Säuren unterwirft, er sich in Traubenzucker umwandelt. Als bei einem seiner Versuche der nicht krystallisirbare Zucker, welcher bei der ersten Einwirkung der Säure entstand, einer 4 Stunden lang unterhaltenen Wärme von 60° unter dem Einflusse von $1/_{125}$ Schwefelsäure unterworfen wurde und die sirupartige Flüssigkeit mit Kalk gesättigt worden war, so hatte er seinen Zuckergeschmack verloren. Er erstarrte, nachdem er einige Tage ruhig gestanden hatte, zu festem Zucker. Es ist wahr, dass der Uebergang des nicht krystallisirbaren Zuckers in Krümelzucker zu einer Zeit erfolgt, die nicht genau bestimmt ist, und ich meines Theils sah ihn immer nur 5—6 Wochen wenigstens nach der Bereitung krystallisiren. Ich möchte aber nicht mit Bouchardat annehmen, dass die längere Einwirkung einer Säure seine Verwandlung in Traubenzucker bewirkt. Als ich die Operation in einem Apparate vornahm, worin keine Verdunstung stattfinden konnte, und die Operation bis zu dem Augenblicke fortsetzte, wo der Zucker sich stark färbt, so bemerkte ich, dass der Zucker, welcher gleich anfangs die Rotation nach links angenommen hatte, sowohl die Richtung als die Intensität dieser Rotation in allen Zeitpuncten, worin er untersucht wurde, beibehielt, was nicht hätte der Fall sein können, wenn sich Traubenzucker gebildet hätte. Ich kann daher diese zweite Umwandlung unter dem Einflusse der Säuren nicht annehmen. Für mich bleibt es erwiesen, dass sie das Resultat der Molecülärbewegung ist, welche das Festwerden der Zuckersubstanz herbeiführt.

Veränderung des Rohrzuckers unter dem Einflusse der Wärme, des Wassers und der Luft.

Die Versuche, welche ich anführen will, wurden alle mit Sirup angestellt, der durch Auflösung des Rohrzuckers in destillirtem Wasser entstand. Der Sirup wurde in einen Kolben gebracht, welcher durch eine Röhre mit einem Kühlapparate in Verbindung stand, so dass die wässrigen Dämpfe, welche von dem Sirup entwichen, sogleich condensirt wurden und in den Kolben zurückfielen, worin sie die Flüssigkeit bei demselben Grade von Concentration während der ganzen Zeit des Versuches erhielten. Das Rotationsvermögen des Sirups wurde zuerst bei dem ursprünglichen Sirup bestimmt, nachher

wurde es von Zeit zu Zeit wieder untersucht, indem ein Theil Sirup herausgenommen und, wenn es nöthig war, entfärbt wurde, indem man ihn in der Kälte durch gereinigte Thierkohle filtrirte.

Ich will ein für allemal erklären, dass bei diesen Versuchen wie in dem übrigen Theile dieser Abhandlung das Rotationsvermögen sich auf den mittlern gelben Strahl und auf eine Länge von 100 Mm. bezieht. Man darf sich nicht über den fast ausschliesslichen Gebrauch wundern, den ich von den optischen Charakteren gemacht habe. Sie waren die einzigen, vermittelst deren es möglich war, den in der Zuckersubstanz eingetretenen Umwandlungen zu folgen.

Erster Versuch.

Ursprünglicher Sirup				Rotation	$+68\,r$ *),
Sirup nach	18	Stunden		—	$+54\,r$,
—	—	48	—	—	$+20\,r$,
—	—	90	—	—	$-7\,l$,
—	—	114	—	—	$-16\,l$,
—	—	138	—	—	$-6\,l$.

In diesem Zeitpuncte war der Sirup schwarz, sauer und hielt einen reichlichen schwarzen Niederschlag suspendirt.

Zweiter Versuch.

Ursprünglicher Sirup				Rotation	$+68\,r$,
Sirup nach	108	Stunden		—	— $2\,l$,
—	—	192	—	—	— $8\,l$.

Dritter Versuch.

Bei diesem Versuche wurde der den Sirup enthaltende Kolben in ein mit Kochsalz gesättigtes Bad getaucht.

Ursprünglicher Sirup				Rotation	$+68\,r$,
Sirup nach	20	Stunden		—	$+15\,r$,
—	—	40	—	—	— $8\,l$,
—	—	60	—	—	0.

Der Sirup von $+15\,r$ war noch neutral. Der Sirup von $-8\,l$ war etwas sauer. Der Sirup von 0 hatte eine sehr deutliche saure Beschaffenheit.

---

*) r = rechts, l = links.

Vierter Versuch.

Er wurde in einem Bade von Chlorcalcium angestellt, welches bei 110° erhalten wurde. Die aus diesem Bade aufsteigenden Dämpfe wurden durch eine Röhre in ein Kühlgefäss geleitet, darin verdichtet und fielen in das Bad zurück.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 *r*,
Sirup nach 18 Stunden	—	— 8 *l*,
— — 30 —	—	— 15 *l*,
— — 48 —	—	0.

Fünfter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 *r*,
Sirup nach 30 Stunden	—	— 10 *l*.

Sechster Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 *r*,
Sirup nach 24 Stunden	—	— 10 *l*,
— — 49 —	—	0.

Siebenter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 *r*,
Sirup nach 44 Stunden	—	0.

Alle diese Sirupe waren deutlich sauer geworden und zugleich hatten sie sich gefärbt.

Die so eben von mir angeführten Versuche beweisen, dass die von dem Zucker erlittenen Umwandlungen schneller erfolgen, wenn die Temperatur höher ist. Sie beweisen, dass das dem Rohrzucker eigenthümliche Rotationsvermögen nach rechts nach und nach schwächer wird, dass es in einem gewissen Zeitpuncte Null wird, nach welchem die Rotation nach umgekehrter Richtung erfolgt, und dass es, nachdem es in dieser Richtung einige Zeit zugenommen hat, wiederum abnimmt und endlich ganz verschwindet.

Aber die Eigenschaften der umgewandelten Sirupe lassen keinen Zweifel, dass die Reaction complicirter war. Die Sirupe hatten sich immer stark gefärbt. Zuletzt hatte sich darin ein brauner Niederschlag gebildet. Sie hatten eine sehr deutliche saure Reaction. Ich habe die Natur der Säure untersucht, welche sich hatte bilden können.

Zu diesem Zwecke verdünnte ich einen Theil des Sirups

mit Wasser und destillirte ihn. Die erhaltene Flüssigkeit war sauer. Ich concentrirte sie durch neue Destillationen, nachher brachte ich sie mit Quecksilberoxyd zusammen. Ein Theil des Oxyds wurde reducirt, während ein anderer ein Salz in schönen weissen und glimmerartigen Blättchen gab, die leicht als essigsaures Quecksilberoxyd zu erkennen waren. Es hatten sich daher während der Reaction Ameisensäure und Essigsäure gebildet. Man darf sich alsdann nicht mehr wundern, dass Pelouze durch eine ähnliche Reaction Traubenzucker erhielt. Der Rohrzucker muss unter dem Einflusse der Säuren seine gewöhnliche Umwandlung erleiden und einen Zucker geben, der die Rotation nach links hat und sich in der Länge der Zeit in krystallinischen Körnern von Traubenzucker absetzt. Später erscheinen, wie diess wirklich stattfindet, diese braunen Substanzen, reicher an Kohlenstoff, welche das letzte Product der Reaction der verdünnten Säuren auf den Rohrzucker sind.

Indessen habe ich bemerken können, dass das Rotationsvermögen des Sirups sich verändert, ehe man ein Zeichen von saurer Beschaffenheit bemerken kann. Die Bildung der Säuren kann daher als ein secundäres Phänomen betrachtet werden, das vielleicht von dem Einflusse der Luft herrührt, welche die Reactionen complicirter gemacht hat und deren man sich erledigen kann. Bei folgenden Versuchen habe ich den Zucker gegen dieses zerstörende Agens geschützt.

Veränderung des Rohrzuckers unter dem blossen Einflusse der Luft und des Wassers.

Um den Zutritt der Luft zu dem Sirup zu vermeiden, construirte ich anfangs mit grosser Mühe Apparate, um die Operation in einer nicht sauerstoffhaltigen Atmosphäre vorzunehmen. Statt ihrer brachte ich bald eine dicke Oelschicht über den Sirup. Ich konnte alsdann mit Leichtigkeit den Einfluss des Wassers und der Wärme auf den Sirup des Rohrzuckers studiren, ohne zu fürchten, dass die Phänomene durch die oxydirende Wirkung der Luft complicirter würden.

Erster Versuch.

Er wurde in einem Bade von Kochsalz angestellt. Der Sirup war in einem Kolben enthalten, so dass die Dämpfe con-

densirt wurden und in den Kolben zurückfielen. Der Apparat wurde mit Kohlensäure angefüllt erhalten.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r,
Sirup nach 72 Stunden	—	— 10 l.

Zweiter Versuch.

Er wurde unter dselben Umständen wie der vorige angestellt.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r,
Sirup nach 60 Stunden	—	— 2 l.

Dritter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 68 r,
Sirup nach 72 Stunden	—	— 2 l,
— — 96 —	—	— 15 l,
— — 112 —	—	— 10,2 l,
— — 128 —	—	— 5 l,
— — 144 —	—	— 2 l,
— — 160 —	—	0,
— — 184 —	—	— 8,6 l.

Während dieser Umwandlung hatte sich der Sirup immer mehr gefärbt. Der letzte enthielt einen Theil von unlöslichem braunem Absatz.

Bei den folgenden Versuchen wurde der mit Oel bedeckte Sirup in ein Bad im Kolben gebracht. Der Kolben enthielt eine mit Kochsalz gesättigte Auflösung, in der ein Ueberschuss von Salz erhalten war. In den ersten Augenblicken des Versuches kam der Sirup in's Sieden. Er wurde bald concentrirt genug, so dass er zu sieden aufhörte. Er wurde alsdann bis an das Ende des Versuches unter denselben Umständen erhalten.

Vierter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,
Sirup nach 18 Stunden	—	+ 21 r,
— — 24 —	—	— 11,4 l,
— — 37 —	—	— 8,58 l.

Fünfter Versuch.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,
Sirup nach 18 Stunden	—	+ 21 r,
— — 24 —	—	— 11 l,

	Stunden	Rotation
Sirup nach	36	— 8,5 *l*,
— —	49	— 2 *l*,
— —	60	— 1,5 *l*,
— —	66	0.

Sechster Versuch.

	Stunden	Rotation
Ursprünglicher Sirup		+ 71 *r*,
Sirup nach	24	— 11 *l*,
— —	25	— 22 *l*,
— —	28	— 15 *l*,
— —	36	— 11 *l*,
— —	48	— 5,5 *l*,
— —	60	— 1 *l*,
— —	72	+ 2 *r*.

Siebenter Versuch.

	Stunden	Rotation
Ursprünglicher Sirup		+ 71 *r*,
Sirup nach	2	+ 68 *r*,
— —	4	+ 58 *r*,
— —	6	+ 38 *r*,
— —	8	+ 32 *r*,
— —	12	+ 25 *r*,
— —	18	+ 20 *r*,
— —	20	0,
— —	25	— 11 *l*,
— —	26	— 22 *l*,
— —	27	— 24 *l*,
— —	28	— 16 *l*,
— —	34	— 12,5 *l*,
— —	42	— 8 *l*,
— —	50	— 5 *l*,
— —	58	— 3 *l*,
— —	64	0,
— —	72	+ 3 *r*,
— —	76	+ 5 *r*.

Bei diesem Versuche habe ich den Zustand des Sirups gfältig angemerkt. Er hatte sich nur wenig gefärbt, als er n ersten Nullpuncte gelangte. Von diesem Augenblicke fing an, sich schneller dunkler zu färben, behielt jedoch seine rchsichtigkeit bei. Bei — 12,5 war er von dunkelbrauner,

fast schwarzer Farbe, gab aber noch mit Wasser eine durchsichtige Auflösung. Bei — 5 *l* trübte er sich mit Wasser. Bei Null hielt er eine unlösliche braune Substanz suspendirt, deren Menge sehr und schnell zunahm. In dem Augenblicke aber, wo die Operation unterbrochen wurde, hatte der von der schwarzen Substanz befreite Sirup noch einen starken Zuckergeschmack.

Aus den vorhergehenden Versuchen geht offenbar hervor, dass eine Auflösung von Rohrzucker, wenn sie bei Absperrung der Luft erhitzt und blos dem Einflusse der Wärme unterworfen wird, Umwandlungen erleidet, welche regelmässig auf einander folgen.

1) Das Rotationsvermögen nach rechts, welches dem Rohrzucker eigenthümlich ist, nimmt immer mehr ab und wird endlich Null.

2) Von diesem Puncte aus geht die Richtung der Rotation des Sirups nach links und erreicht ein Maximum, welches bei dem Versuche, wo es sich am grössten zeigte, — 24 *l* für den mittlern gelben Strahl und für eine Länge von 100 Mm. befunden wurde.

3) Die Abweichung nach links nimmt wiederum ab und das Rotationsvermögen wird noch einmal Null.

4) Der Sirup nimmt noch einmal eine Rotation in umgekehrter Richtung an. Er geht immer mehr nach rechts zu.

5) Diese Veränderungen sind um so schneller, je concentrirter der Sirup und je höher die Temperatur ist.

Wenn man sich an Wahrscheinlichkeiten hält, so hat der Zucker ein Rotationsvermögen nach links bei seiner Umwandlung in nicht krystallisirbaren Zucker angenommen. Von da an wird eine allmählige Abnahme in der Rotation nach rechts und endlich der Uebergang und das Zunehmen in umgekehrter Richtung bemerkt. Aber dieser nicht krystallisirbare Zucker modificirt sich wieder auf eine noch unbekannte Weise, und von da an treten Abnahme in dem Rotationsvermögen nach links und Rückkehr nach rechts ein, welche sich im letzten Theile der Operation bemerken lassen. Versuche über den Einfluss der vereinigten Wirkung der Wärme und des Wassers auf die dem Rohrzucker zunächst kommenden Zuckerarten könnten einiges Licht auf die Frage werfen.

Sehr weisser und sehr reiner Honigzucker in Körnern wurde

bei einer gelinden Wärme in der Hälfte seines Gewichtes destillirten Wassers aufgelöst. Der dadurch entstandene Sirup lenkte die Polarisationsebene der polarisirten Strahlen um $+47r$ ab. Er befand sich im Salzbade in einem gläsernen Kolben. Er wurde mit einer Oelschicht bedeckt, wodurch er vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft bewahrt wurde. Vor jeder Bestimmung der Abweichung wurde er auf das Gewicht reducirt, welches er vor der Einwirkung des Feuers hatte, so dass er sich immer auf demselben Concentrationsgrade befand.

Die Resultate waren folgende:

Ursprünglicher Sirup	Rotation	$+47r$,
Sirup nach 40 Stunden	—	$+46,5r$,
— — 80 —	—	$+47r$,

und der Sirup färbte sich kaum.

Derselbe Versuch wurde mit festem Zucker wiederholt, welcher durch die Krystallisation eines Sirups entstand, der durch Reaction von verdünnter Schwefelsäure auf den Rohrzucker in der Wärme erhalten worden war. Wenn das Maximum seiner Abweichung nach links erreicht war, wurde der Sirup mit Marmor gesättigt, nachher mit einer grossen Menge von Alkohol gemengt, um allen schwefelsauren und kohlensauren Kalk abzuscheiden. Nachdem der Alkohol durch Destilliren entfernt war, setzte dieser Sirup mit der Zeit Krystalle von Blumenkohlgestalt ab, welche durch Waschen mit Alkohol und durch Pressen gereinigt wurden.

Dieser Körnerzucker gab folgende Resultate:

Ursprünglicher Zucker	Rotation	$+22r$,
Sirup nach 50 Stunden	—	$+22r$.

Der Sirup hatte sich sehr wenig gefärbt.

Aus diesen Versuchen sieht man, dass der feste Traubenzucker, mag er nun aus Honig entstanden sein, oder durch Reaction der Schwefelsäure auf Zucker sich gebildet haben, durch Wärme und Wasser sehr wenig veränderlich ist.

Nicht krystallisirbarer Sirup, welcher durch Reaction der Schwefelsäure auf Rohrzucker entstanden und mit Vorsichtsmaassregeln bereitet war, welche sogleich werden angegeben werden, wurden bei ausgeschlossener Luft in einem Kolben der Wirkung der Wärme eines Salzbades unterworfen. Er färbte sich stark während des Versuches.

Die Resultate waren folgende:

	Abweichung	Farbe des Sirups.
Ursprünglicher Sirup	Abweichung	— 20 *l*, weiss,
Sirup nach 24 Stunden	—	— 16 *l*, roth,
— — 64 —	—	— 14,7 *l*, rothbraun,
— — 80 —	—	— 8, dunkelrothbraun,
— — 120 —	—	— 2,9, schwarz u. trübe,
— — 168 —	—	+ 2,5 *r*, schwarz u. reichlicher Absatz.

Diese Versuche beweisen, dass, während der Traubenzukker in Körnern der vereinigten Wirkung des Wassers und der Wärme widersteht, der nicht krystallisirbare Zucker, welcher durch die Reaction der Säuren auf den Zucker entsteht, weit veränderlicher ist als der Rohrzucker selbst, dass ferner diese Veränderung durch eine unaufhörlich zunehmende Färbung der Flüssigkeit sich zeigt und durch die Veränderung seines Rotationsvermögens, welches, anfangs nach links gerichtet, unablässig und langsam, indem es schwächer wird, vorschreitet, um endlich Null zu werden und in umgekehrter Richtung nach rechts zu gehen. Nun sind diess gerade dieselben Veränderungen, welche bei dem durch Wärme umgewandelten Rohrzukker entstehen. Wir können daher daraus schliessen, dass unter dem Einflusse des Wassers und der Wärme sich der Rohrzukker in nicht krystallisirbaren Zucker umwandelt, der demjenigen ähnlich ist, welcher sich unter dem Einflusse der Säuren bildet.

Die Vergleichung der Wirkung der Säuren und Alkalien auf die Zuckerarten wird ebenfalls einiges Licht auf diese Frage werfen.

Die Alkalien verbinden sich mit dem Rohrzucker. Ihre Anwesenheit bewirkt eine Verzögerung seiner Molecülärumwandlung. Diess geht aus den Versuchen hervor, welche ich anführen will. Diess hatte Kuhlmann sehr gut vorausgesehen, welcher nach meiner Meinung eine befriedigende Erklärung davon gegeben hat, indem er sagte, dass der Zucker, wie alle organischen Säuren, durch seine Verbindung mit einer alkalischen Basis Stabilität annimmt. Die ersten Versuche wurden beim Zutritte der Luft angestellt. In den folgenden wurde der Sirup mit einer Oelschicht bedeckt.

Erster Versuch.

Die Operation wurde im Wasserbade angestellt. Der Sirup war mit Kreide gemengt.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,
Sirup nach 30 Stunden	—	+ 60 r,
— — 108 —	—	+ 26 r.

Zweiter Versuch.

Die Operation wurde im Salzbade angestellt, beim Zutritte der Luft, mit Sirup, der mit Kreide gemengt war.

			Farbe des Sirups.
Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,	weiss,
Sirup nach 20 Stunden	—	+ 54 r,	sehr wenig gefärbt,
— — 110 —	—	?	schwarzbraun, sauer.

Dritter Versuch.

Die Operation wurde wie die vorige angestellt, aber in einem Bade von Chlorcalcium von 110°.

			Farbe des Sirups.
Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 71 r,	weiss,
Sirup nach 24 Stunden	—	+ 57 r,	wenig gefärbt,
— — 48 —	—	+ 29 r,	
— — 96 —	—		schwarzbraun, sauer.

Vierter Versuch.

Die Operation wurde im Chlorcalciumbade beim Zutritte der Luft mit Zuckersirup vorgenommen, dem $\frac{1}{20}$ flüssiger Zuckerkalk zugesetzt worden war.

			Farbe des Sirups.
Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 62 r,	
Sirup nach 24 Stunden	—	+ 53 r,	
— — 72 —	—	?	schwarz.

Fünfter Versuch.

Die Operation wurde im Chlorcalciumbade mit Sirup vorgenommen, dem $\frac{1}{50}$ krystallisirtes kohlensaures Natron zugesetzt worden war.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 70 r,
Sirup nach 24 Stunden	—	+ 52 r,
— — 72 —	—	— 4 l.

Der Sirup war sauer und stark gefärbt geworden.

Sechster Versuch.

Die Operation wurde beim Zutritte der Luft mit einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung vorgenommen.

Ursprünglicher Sirup	Rotation	+ 20 r,
Sirup nach 24 Stunden	—	+ 20 r,
— — 48 —	—	+ 19 r.

Siebenter Versuch.

Die Operation wurde im Salzbade ohne Luftzutritt angestellt. In dasselbe Bad tauchten 2 Kolben ein, von denen der eine Rohrzuckersirup, der andere denselben Sirup enthielt, dem eine auf nassem Wege erhaltene concentrirte Auflösung von Zuckerkalk zugesetzt war.

Reiner Zuckersirup		Rotation	+ 71 r,
— —	nach 48 Stunden	—	— 7,4 l,
— —	— 98 —	—	— 1,5.
Mit Zuckerkalk gemengter Zuckersirup		—	+ 68 r,
— — —	nach 48 St.	—	+ 64,6 r,
— — —	— 98 —	—	+ 44 r.

Diese Versuche beweisen, dass die Alkalien, besonders der Kalk, die Zersetzung des Rohrzuckers verzögern, nicht nur wenn der Zucker der Wärme und dem Wasser beim Zutritte der Luft ausgesetzt wird, sondern auch wenn man die Luft ausgeschlossen hat. Aber die Zersetzung wurde nur bei dem Versuche völlig gehindert, welcher mit durch Kalk gesättigtem Zucker angestellt wurde. Sobald, was man voraussehen musste, der nicht krystallisirbare Zucker sich in beträchtlicher Menge gebildet hat, schreitet seine Zersetzung weit schneller vorwärts, indem das Alkali auf diesen Zucker die ihm gewöhnlichen Phänomene schneller Zerstörung äussert.

Diese Beobachtungen stimmen mit einem Versuche von Bouchardat überein, welcher krystallisirten Rohrzucker aus einem Sirup erhalten konnte, der, nachdem er mit Kalk gesättigt worden war, 8 Monate ohne Luftzutritt einer Temperatur von 60° ausgesetzt geblieben war. Kuhlmann hatte auf eine Beobachtung dieser Art den Entwurf zu einem Fabricationsverfahren basirt, bei welchem der Runkelrübensaft erst nach der Sättigung mit Kalk abgedampft werden sollte. Dieser Plan

[n]ah Kuhlmann nur mit grosser Zurückhaltung an, und ich [m]eines Theils halte ihn für unausführbar.

Ich will zwei Reihen von Versuchen anführen, die mit [H]onigzucker und mit nicht krystallisirbarem Zucker angestellt [w]urden, bei denen die Veränderungen der Zuckerarten für sich [a]llein und die mit Säure oder Alkali versetzten Zuckerarten [v]erglichen worden sind.

[V]ersuche mit festem Honigzucker, wobei alle Sirupe in das[se]lbe Salzbad und in Kolben gebracht wurden. Die Abweichung bezieht sich auf den mittlern gelben Strahl und auf eine Länge von 100 Mm.

Angewandte Substanzen.	Ursprüngl. Sirup.		Nach 40stünd. Erhitzen.		Nach 80stünd. Erhitzen.	
	Farbe.	Abweichung.	Farbe.	Abweichung.	Farbe.	Abweichung.
Th. Zucker, 1 Th. Wasser; der Sirup bedeckt mit Oel.	weiss.	47 r.	etwas citronenfarbig.	47 r.	citronenfarbig.	46,5 r.
Th. Zucker, 1 Th. Wasser; ohne Oel.	—	47 r.	—	47 r.	—	47 r.
Th. Zucker, 1 Th. Wasser, $^1/_{50}$ Essigsäure; Oel.	—	46 r.	braun gefärbt.	46 r.	sehr hell citronenfarb.	46 r.
Th. Zucker, 1 Th. Wasser, $^1/_{50}$ Essigsäure; kein Oel.	—	46 r.	—	46 r.	citronenf.	45,6 r.
Th. Zucker, 1 Th. Wasser, $^1/_{50}$ kohlens. Natron; Oel.	—	47 r.	dunkelbr.	14,7 r.	sehr dunkelbraun.	11 r.
Th. Zucker, 1 Th. Wasser, $^1/_{50}$ kohlens. Natr.; ohne Oel.	—	47 r.	sehr dunkelbraun.	14 r.	fast schwarz.	10 r.

Dieser Versuch bestätigt die Stabilität des krystallisirten [T]raubenzuckers, wenn er dem Einflusse des Wassers und der [W]ärme unterworfen wird. Er zeigt, dass die Anwesenheit der [L]uft das Resultat durchaus nicht modificirt. Er bezeugt den [W]iderstand dieses Zuckers gegen den Einfluss der Essigsäure [u]nd fügt einen Beweis zu den bereits bekannten Beobachtungen [ü]ber die leichte Zersetzung dieses Zuckers beim Zusammen-

treffen mit Alkalien hinzu. Ich fand, dass der Krümelzucker, welcher sich bei der Umwandlung des nicht krystallisirbaren Zukkers bildet, sich ganz auf dieselbe Weise wie der Honigzukker verhält.

Versuche mit nicht krystallisirbarem Zucker, durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Rohrzucker erhalten. Der Sirup wurde in Kolben und, mit Oel bedeckt, in dasselbe Salzbad gebracht. Die Abweichung bezieht sich auf den mittlern gelben Strahl und auf eine Länge von 100 Mm.

Angewandte Substanzen.	Ursprüngl. Sirup.	Nach 24 St.	64 St.	100 St.	140 St.	188 St.
Nicht krystallisirbarer Sirup allein	20 *l.*	16,17 *l.*	14,7 *l.*	7 *l.*	2,94 *l.*	8,66 *r.*
Sirup u. 1/50 Essigsäure	19,5 *l.*	14,7 *l.*	11,75 *l.*	5,88 *l.*	2,90 *r.*	—
Sirup u. 1/100 kohlensaures Natron	20 *l*	11,7 *l.*	8,5 *l.*	2,9 *l.*	7 *r.*	9 *r.*
Sirup u. Kreide	20 *l.*	14,5	8,5	0	—	—.

Dieser Versuch bot zwei wichtige und unterscheidende Charaktere des nicht krystallisirbaren Zuckers dar, nämlich seine schnelle Veränderung unter dem Einflusse der Essigsäure und unter dem der Alkalien.

Die Veränderung, welche der nicht krystallisirbare Zucker unter dem Einflusse der Säuren erleidet, unterscheidet ihn von dem Traubenzucker in Körnern eben so sehr, wie er sich schon durch sein Rotationsvermögen nach links unterscheidet.

Die schnelle Zerstörung, welche der nicht krystallisirbare Zucker durch die Alkalien erleidet, entfernt ihn von dem Rohrzucker. Sie bietet aber eine ausserordentliche Analogie, man könnte sagen, eine vollkommene Identität mit der des alkalisch gemachten Rohrsirups dar, sobald die Rotation umgekehrt wurde und nach links zu ging.

Die von mir angegebenen Charaktere des nicht krystallisirbaren Zuckers bestärken mich in der Meinung, dass er es ist, welcher während der Veränderung des Zuckers entsteht. Diese Reaction kann vielleicht mit den Phänomenen verglichen werden, die sich unter dem Einflusse der verdünnten Säuren erzeugen, nur müssen, da das Wasser nur eine sehr schwache Reaction hat, Wärme und Zeit ihr nothwendig zu Hülfe kom-

ten. Die Umwandlung ist um so schneller, als die Tempera-
ur höher und der Sirup concentrirter ist *).

Die färbenden Substanzen entstehen nicht während dieser
mwandlung. Wirklich gelangt der Sirup zum ersten Null-
uncte, ohne dass seine Färbung stark genug ist, um den op-
ischen Beobachtungen ein Hinderniss in den Weg zu legen,
nd schon in diesem Zeitpuncte enthält er nicht krystallisirbaren
ucker, dem man die Bildung von färbenden Substanzen bei-
gen muss.

In dem Zeitpuncte, wo die Flüssigkeit zum ersten Male
ahin gelangt ist, dass sie keine Rotation hat, enthält sie nicht
ersetzten Rohrzucker, denn wenn man sie mit Chlorwasser-
offsäure mengt, so nimmt sie sogleich eine Rotation nach links an.

Die Zersetzung dauert fort, der Rohrzucker wird völlig
erstört, die Menge des nicht krystallisirbaren Zuckers nimmt
u. Während dieser Periode schreitet die Färbung schneller
orwärts. Wenn der Sirup alle Rotation nach links verloren
at und zum zweiten Male auf Null gefallen ist, so ist schon
in grosser Theil des nicht krystallisirbaren Zuckers zerstört.
er Rohrzucker existirt nicht mehr in der Flüssigkeit. Wirk-
ch liess ich Sirup, welcher bis auf — 2,5 *l* nahe bei dem zwei-
en Nullpuncte auf eine Länge von 300 Mm. gekommen war,
inige Minuten mit ein wenig Schwefelsäure sieden. Die Ro-
ation für diese nämliche Länge von 300 Mm. blieb — 2,5 *l*.

Es fragt sich aber, welches die Natur des nach rechts ablen-
enden Zuckers ist, der ganz am Ende der Operation erscheint.
ch weiss weiter nichts von ihm, als dass seine Bildung con-
tant ist und dass er durch die Säuren nicht umgekehrt wird.
a er sich aber nur am Ende der Versuche gezeigt hat, zur

*) Bouchardat führte Versuche an, bei denen der Trauben-
ucker die Umwandlung des Rohrzuckers beschleunigte. Folgendes
ind zwei Beobachtungen in demselben Sinne: Den 24. Juli hatte ich
ohrzuckersirup, dessen Rotation der ersten Null nahe war, — 1,5 *l*, in
en Keller gebracht. Den folgenden 10. Oct. war die Rotation — 7 *l*.
ie Menge des Rohrzuckers hatte daher abgenommen. Den 30. April
atte ich einen auf die erste Null reducirten Sirup in den Keller ge-
racht. Den 20. Oct. hatte dieser Sirup Krümelzucker abgesetzt und
eine Rotation war — 12 *l* geworden. Es fragt sich, ob reiner Rohr-
uckersirup mit der Zeit dieselbe Umwandlung erleiden würde.

Zeit, wenn der Sirup fast erschöpft war, so erkannte ich ihn kaum. Er erfordert eine besondere Untersuchung.

Anwendungen.

Aus den zuerst angeführten Versuchen geht hervor, dass Wasser auf den Rohrzucker nach Art einer verdünnten Säure reagirt, indem es seine Umwandlung in nicht krystallisirbaren Zucker bewirkt, welcher sich wiederum zersetzt, indem er färbende Substanzen und später eine unlösliche kohlige braune Substanz erzeugt. Es bleibt zugleich eine Zuckersubstanz zurück, welche, wie der Rohrzucker, ein Rotationsvermögen nach rechts, aber ein weit schwächeres als dieser hat, und die beim Zusammentreffen mit Säuren keine Rotation nach links annimmt.

Bei den industriellen Verfahrungsarten zur Ausziehung oder Raffinirung des Zuckers gehen die Veränderungen niemals weit genug, um den ersten Zeitpunct zu erreichen, den, wo der Sirup zum ersten Male auf den Nullpunct kommt.

Die Existenz des nicht krystallisirbaren Zuckers in dem Zuckerrohre und der Runkelrübe ist zum wenigsten problematisch. Wenn er nicht existirt, so kann der Kalk nur dazu beitragen, seine Bildung zu hindern. Existirt er aber, so äussert der Kalk, wie die anderen Alkalien, den übelsten Einfluss.

Hauptsächlich während der Ausziehung des Saftes in der Zeit, welche verfliesst, ehe er genug erwärmt werden kann, entsteht der nicht krystallisirbare Zucker durch die Gährung. „Man muss sich beeilen, das Rohr auf die Mühle zu bringen und den rohen Zuckersaft über das Feuer" sagt Guignot (*Ann. de la Martinique. 1839*). „Je langsamer diese Arbeiten vor sich gehen, desto mehr zersetzt sich der Saft und giebt einen Ueberschuss von nicht krystallisirbarem Zucker. Auf diesen Punct muss hauptsächlich die Aufmerksamkeit der Fabricanten gerichtet werden. Ein wenig Kalk zum Safte zuzusetzen, sobald er aus der Presse kommt, würde ohne Zweifel vortheilhaft sein."

Die Raffineure wenden Zucker an, welcher eine Portion nicht krystallisirbaren Zucker enthält. Ihre Kunst besteht darin, die möglichst grösste Menge von krystallisirtem Zucker daraus zu erhalten, die möglichst wenigste Melasse zurückzulassen und

zu erzeugen. Wir wollen untersuchen, wohin die Verbesserungsversuche gerichtet sein müssen.

Raffiniren des Rohrzuckers. Ich verdanke die Producte, mit denen ich die Operation vornahm, der Güte von Benjamin Delessert. Sie wurden seiner Raffinerie zu Passy entnommen, wo das Kochen des Sirups im luftleeren Raume vorgenommen wird.

1) Ich beobachtete einen Sirup, der aus einem Gemenge von Rohrzucker aus Martinique und Guadeloupe bereitet war. Seine Dichtigkeit war 1260, sein Rotationsvermögen $+54 r$. Derselbe Sirup wurde, als er aus dem Apparate zum Kochen im luftleeren Raume gebracht wurde, durch Wasser auf seine erste Dichtigkeit 1260 zurückgebracht. Sein Rotationsvermögen war noch $+54 r$.

2) Der grüne Sirup *), welcher von der vorigen Operation herkam (in der Fabrik würde er Lumpenzucker geliefert haben), hatte eine Dichtigkeit von 1360, ein Rotationsvermögen von $+64 r$. Da nach dem Kochen der Sirup wieder auf seine erste Dichtigkeit gebracht worden war, so betrug sein Rotationsvermögen 63,8. Er hatte sich nicht verändert.

3) Der aus dem Lumpenzucker der vorigen Operation geflossene grüne Sirup hatte eine Dichtigkeit von 1398 und ein Rotationsvermögen von $+57 r$. In der Fabrik würde er Vergeoise gegeben haben. Als er nach dem Kochen im luftleeren Raume auf die Dichtigkeit 1398 zurückgebracht worden war, betrug sein Rotationsvermögen $+56 r$.

4) Die Melasse, welche von der vorigen Operation zurückblieb, wurde durch Kohle entfärbt. Ihr Rotationsvermögen betrug $+40 r$. Sie wollte durchaus keine Krystalle geben.

Eine andere Melasse, welche ich zu einer andern Zeit von Benj. Delessert erhielt, zeigte gleichfalls $+40 r$. Die Herren Say und Dumeril stellten mir eine andere zu, die gleichfalls aus Rohrzucker bereitet war. Sie zeigte $+38,6 r$.

Aus dieser Reihe von Versuchen ist man berechtigt, folgenden Schluss zu ziehen:

---

*) In der Fabrik nennt man grünen Sirup den, welcher von selbst ausfliesst, wenn man die Formen, in welchen der Zucker krystallisirt hat, öffnet.

In einer gehörig geleiteten Raffinerie und bei einer regelmässigen Operation erzeugt man sehr wenig nicht krystallisirbaren Zucker. Die Arbeit bewirkt, so zu sagen, nur, dass der in dem Rohrzucker fertig gebildete, nicht krystallisirbare Zucker in der Melasse concentrirt wird. Die Melasse enthält zur Zeit, wo sie in den Handel kommt, noch sehr viel krystallisirbaren Zucker.

Raffiniren des Runkelrübenzuckers. Den Herren Say und Dumeril verdanke ich die Mittel, die folgenden Versuche anzustellen. Der Sirup, wovon bald die Rede sein wird, wurde in ihrer Raffinerie von Austerlitz bereitet, wo das Concentriren des Sirups im luftleeren Raume vorgenommen wurde. Die Operation geschieht nicht mit ganz derselben Regelmässigkeit wie bei dem Rohrzucker, weil bei der Arbeit die Sirupe von verschiedenen Operationen entweder mit einander oder mit Rohrzucker gemengt werden. Im Allgemeinen sind die Resultate nicht weniger schlagend.

1) Ein Sirup von rohem Runkelrübenzucker hatte vor dem Kochen, zur Zeit, als er in den Abdampfkessel gebracht wurde, eine Dichtigkeit von 1286 und ein Rotationsvermögen von $+63r$. Als nach dem Kochen der Sirup wieder auf dieselbe Dichtigkeit gebracht worden war, hatte er sein Rotationsvermögen nicht geändert.

2) Ein Sirup, aus $\frac{4}{5}$ Rohrzucker und $\frac{1}{5}$ des Sirups bereitet, welcher während des zweiten Terrirens und während des Abtropfens der Brode nach dem Terriren ausgeflossen war, hatte vor dem Kochen eine Dichtigkeit von 1300 und ein Rotationsvermögen von $+62{,}5r$. Als derselbe Sirup nach dem Kochen auf seine erste Dichtigkeit zurückgebracht wurde, hatte er ein Rotationsvermögen von $63r$.

3) Die dritte Beobachtung wurde an einem Sirup vorgenommen, welcher aus $\frac{1}{3}$ Vergeoise und $\frac{2}{3}$ Sirup bereitet war, der aus dem Lumpenzucker ausfloss und aus grünem Sirup und Sirup bestand, der während des ersten und zweiten Terrirens und während des Abtropfens ausgeflossen war. Dieser Sirup hatte zur Zeit, als er in den Abdampfapparat gebracht wurde, eine Dichtigkeit von 1264 und ein Rotationsvermögen von $+48{,}28r$. Als nach dem Kochen der Sirup auf die Dichtigkeit von 1264 zurückgebracht worden war, lenkte er um $+48r$ ab.

4) Die vierte Beobachtung wurde an einem Sirup angestellt, welcher aus $\frac{1}{8}$ Rohrzucker und $\frac{5}{8}$ Sirup bereitet war, welcher von 4 Cassons herrührte und aus grünem Sirup und Sirup von dem ersten Terriren bestand. Die Dichtigkeit betrug vor dem Kochen 1291 und die Rotation +55,7 *r*. Als nach dem Kochen die Dichtigkeit auf 1291 wieder gebracht wurde, war das Rotationsvermögen +55 *r*.

5) Der angewandte Sirup kam von dem Waschen der Formen her, in welchen der Sirup des ersten Sudes krystallisirt hatte. Seine Dichtigkeit war 1280, die Rotation +42,5 *r*. Seine Rotation nach dem Kochen war +42 *r*.

6) Sirup, welcher von Bastard herrührte, hatte eine Dichtigkeit von 1374 und ein Rotationsvermögen von +62 *r*. Nach dem Kochen und für dieselbe Dichtigkeit war das Rotationsvermögen +57,2 *r*.

7) Ein anderer aus Bastard ausgeflossener Sirup hatte vor dem Kochen eine Dichtigkeit von 1398 und ein Rotationsvermögen von +43 *r*. Nach dem Kochen war es +42 *r*.

8) Eine Melasse von der Raffination hatte eine Abweichung von +54 *r*. Eine andere Melasse hatte +46,8 *r*.

Auch hier finden wir, dass bei dem Raffiniren des Runkelrübenzuckers, wie bei dem des Rohrzuckers, wenig nicht krystallisirbarer Zucker erzeugt wird.

Bei den vorigen Versuchen hatte ich die Operation mit Sirupen vorgenommen, welche dem Klären durch Blut und dem Raffiniren durch Thierkohle unterworfen worden waren. Ich wollte die Veränderungen kennen lernen, welche diese beiden Operationen bei dem Zucker hätten bewirken können. Ich stellte daher folgenden Versuch an:

Ein Sirup war in der Raffinerie von **Say** und **Dumeril** aus 7 Th. Rohrzucker von Runkelrüben und 1 Th. Sirup bereitet worden, welcher von dem zweiten Terriren der Zuckerbrode von 4 Formen und von dem Abtropfen dieser Brode herrührte. Dieser Sirup hatte eine Dichtigkeit von 1314 und ein Rotationsvermögen von +65 *r*.

Ich bereitete einen Sirup in der Kälte aus denselben Substanzen und in denselben Verhältnissen und einer Menge von Wasser, welche hinreichte, um ein Product von der Dichtigkeit 1314 zu erhalten. Ich fand bei diesem Sirup ein Rota-

tionsvermögen von $+66,5r$. Daher hatte die fabrikmässige Operation des Klärens und Entfärbens den Sirup nicht merklich verändert.

Die jetzt üblichen Verfahrungsarten des Raffinirens sind daher sehr befriedigend, wenn bei der Fabrication kein Zufall eintritt. Sie geben 4—5 Th. Melasse für blonde Cassonade von Rohrzucker, und immer eine grössere Menge für Runkelrübenzucker. Dass die Melasse von Runkelrüben, ungeachtet der grössern Sorgfalt, die man darauf verwendet, um sie zu erschöpfen, immer reicher bleibt an krystallisirbarem Zucker, erklärt sich ganz natürlich aus der grossen Menge von Kochsalz, das sie enthalten und das mit dem Zucker eine sehr lösliche und sehr schwer krystallisirbare Verbindung bildet.

Es bleibt noch zu erwägen übrig, zumal da es den allgemein angenommenen Vorstellungen entgegen ist, die geringe Veränderung, welche der Zucker während der Operationen des Raffinirens erleidet. Während wir bei der unausgesetzten Einwirkung der Wärme allen Rohrzucker und allen ihm folgenden Zucker nach einander haben zerstören können, bleibt die Melasse der Fabriken immer von dem erstern Ziele sehr entfernt und enthält eine sehr grosse Menge von krystallisirbarem Zucker.

Der in der Melasse enthaltene Rohrzucker scheidet sich nicht in Krystallen ab, er bleibt in die ihn begleitenden Substanzen eingehüllt zurück. Der flüssige Zucker, die färbenden Substanzen und die Salzsubstanzen tragen alle zugleich zu diesem Resultate bei. Der Einfluss des nicht krystallisirbaren Zukkers zeigt sich bei folgendem Versuche, welcher auch beweist, dass er nicht allein wirksam ist, um die Krystallisation zu verhindern.

Ich machte Gemenge von sehr gekochtem Sirup aus Zukkerrohr und von Sirup aus nicht krystallisirbarem Zucker, der aus der Reaction der Schwefelsäure entstand, in angemessenen Verhältnissen, um Sirupe zu erhalten, die das Rotationsvermögen nach rechts von 37°, 30°, 25°, 10°, 0 hatten. Nachdem diese Sirupe in verschlossene Gefässe und in einen Trockenofen gebracht worden waren, unter Umständen, die ihrer Krystallisation günstig waren, so gaben die beiden ersten in einigen Tagen Zuckerkrystalle. Der dritte gab Anzeigen von Krystallisation, die beiden letzten krystallisirten nicht. Daher bis-

lert ein Gemenge von flüssigem Zucker die Krystallisation des Rohrzuckers. Aber die Melassen hörten auf, Krystalle zu geben, als directe Gemenge von demselben Gehalte deren noch gaben.

Ich stellte noch folgenden Versuch an:

Ich setzte Sirup von Rohrzucker der Wärme des Salzbades bei Ausschluss der Luft aus. Je nachdem die Zersetzung vorschritt, nahm ich nach und nach Proben heraus, die eine Abweichung nach rechts von 58°, 32°, 23°, 15°, 0 hatten. Ich entfärbte sie, indem ich sie durch gereinigte Thierkohle filtrirte, und brachte sie auf eine angemessene Consistenz. Die beiden ersten Sirupe gaben allein Krystalle.

Der Einfluss der Salze ist hinreichend durch die Vergleichung dargethan worden, welche ich zwischen den Melassen von Rohrzucker und denen von dem Safte der Runkelrüben anstellte. Letztere, die reicher an Salzen sind, halten immer eine grössere Menge von Rohrzucker zurück, welcher nicht krystallisiren kann.

Man konnte sehen, dass das jetzige System des Raffinirens hinreichend ist. Seine zukünftige Vervollkommnung wird auf einem der drei folgenden Puncte beruhen.

Ein Verfahren aufzufinden, welches gleich anfangs dem Rohrzucker die färbenden Substanzen, die Salze und den darin befindlichen nicht krystallisirbaren Zucker entzieht, so dass die Operation auf eine blosse Auflösung und Krystallisation reducirt wird. Desrone hatte schon zu diesem Zwecke die Anwendung von Alkohol versucht.

Ein Verfahren aufzufinden, welches die Krystallisation des Vergeoise und besonders des Bastardzuckers erleichtert.

Noch wichtiger ist es, zu verhindern, dass niemals zu irgend einer Epoche der Krystallisation der Zucker mit Säuren in Berührung bleibt. Dieser Umstand tritt nur zu oft bei der Fabrication ein. Der Rohrzucker selbst ist schwach sauer. Verdünnte Sirupe werden unter dem Einflusse der thierischen Substanz, welche das Klären mit Eiweiss hineingebracht hat, sauer. Die wieder wirksam gemachte Thierkohle hat ein wenig von der zu ihrer Reinigung angewandten Säure zurückgehalten. In beiden Fällen nimmt die Menge des nicht krystallisirbaren Zuckers zu und der zum Sirup zugesetzte Kalk kann die Reaction der Säure verzögern, aber er hebt das einmal angerichtete Uebel

nicht wieder auf und beschleunigt wiederum die Zersetzung.

Die Schätzung des wirklichen Werthes der Rohrzuckersorten, d. h. der Menge krystallisirten Zuckers, den man möglicher Weise bei der Fabrication daraus ziehen kann, hat die ganze Aufmerksamkeit der Raffineure auf sich gezogen. Sie sind dabei noch genöthigt, sich an äussere Charaktere zu halten, durch die sie oft getäuscht werden. Biot schlug vor, seine Zuflucht zur Circularpolarisation zu nehmen. Indem man eine bekannte Menge von Rohrzucker in Wasser auflöst und das Rotationsvermögen der Flüssigkeit bestimmt, hält man den Rohrzucker für um so reicher, als die Abweichung sich mehr der des reinen Zuckers nähert. Aber die Lösung dieser Aufgabe besitzt nicht die Einfachheit, welche man ihr beim ersten Blicke beilegt, denn der Unterschied zwischen dem Rotationsvermögen des reinen Zuckers und des Rohrzuckers rührt von zwei Ursachen her, von der Anwesenheit des Wassers, wodurch die wirkliche Menge des Zuckers vermindert wird, ohne seiner Reinigung zu schaden, und von der Anwesenheit des nicht krystallisirbaren Zuckers, welche eine Rotation in umgekehrter Richtung von der des Rohrzuckers bewirkt und deren Einfluss auf eine verderbliche Weise an dem Reichthume des Productes sich fühlbar machen muss. Nun ist es aber bei der Schwächung des Rotationsvermögens eines Rohrzuckers unmöglich, den Antheil, welchen jede der beiden dem Zucker fremdartigen Substanzen, die auf eine so verschiedene Weise auf die Operation des Raffinirens Einfluss haben müssen, daran nimmt, zu erkennen. Ich stellte einige Untersuchungen an, um zu einem bessern Verfahren zu gelangen. Bis jetzt sind aber meine Versuche fruchtlos gewesen.

Ich suchte auch ein leichtes Verfahren auf, welches den Raffineuren und besonders den Sirupfabricanten gestattet, sich vor einem Betruge zu sichern, der sehr gewöhnlich zu werden anfängt. Es handelt sich von der Verfälschung der Cassonaden mit Stärkezucker. Er wird besonders bei Cassonaden begangen, welche die letzten Producte des Raffinirens bilden. Der Zuckergeschmack wird geschwächt, ohne dass der Consument es leicht gewahr werden kann, indem der widrige Geschmack des Stärkezuckers durch den stärkern Geschmack des nicht raffinirten Zuckers maskirt wird.

Wenn man eine Verfälschung des Rohrzuckers durch Stärke-

[illegible]ucker vermuthet, 1 Th. Rohrzucker mit $2\frac{1}{2}$ Th. Alkohol von [illegible]° zusammenbringt, sie 24—48 Stunden in einem Keller bei der Temperatur von 12° zusammenlässt, wobei man die Vorsicht gebraucht, sie mehrmals des Tages zu schütteln, und man nachher den alkoholometrischen Grad der Lösung bestimmt, so [illegible] es, wenn dieser Grad 10° nahe kommt oder noch tiefer [illegible], sehr wahrscheinlich, dass der Zucker verfälscht ist. Der Rohrzucker giebt 30°, der Stärkezucker 48°, die von den Raffineuren angewandten Rohrzuckersorten 23° bis 26°. Durch $\frac{1}{10}$ Stärkezucker fällt die Lösung gegen 10°. Der Versuch lässt sich aber auf gefärbte und nicht krystallisirbaren Zucker enthaltende Zuckersorten nicht anwenden.

Ich hatte zu demselben Zwecke die Reduction der Kupfersalze versucht und ich hatte noch nichts Befriedigendes erhalten, als ich Kenntniss von dem Verfahren von Trommer erhielt. Es gelang mir eben so wenig. Ich will aber meine Versuche anführen, weil sie eine neue Thatsache darbieten und eine Verwirrung beendigen, deren Aufhören von Nutzen ist. Ich nahm jedesmal die Operation mit 5 Gr. Zucker vor, welche ich in 100 Gr. Wasser auflöste, dem ich 2 Gr. weingeistiger Kalilösung zugesetzt hatte. Ich goss noch 12 Tropfen von einer mit schwefelsaurem Kupferoxyd gesättigten Auflösung zu. Es bildete sich ein Niederschlag, der sich nach einigen Augenblicken auflöste. Ich nahm die Operation mit folgenden Zuckersorten vor:

Stärkezucker.
Nicht krystallisirbarer Zucker.
Honigzucker.
Rohrzucker.
Rohrzucker und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.
Gefärbter Lumpenzucker.
Lumpenzucker und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.
Indischer Zucker.
Indischer Zucker und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.
Zucker von Martinique.
Zucker von Martinique und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.
Zucker von Guadeloupe.
Zucker von Guadeloupe und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.
Farinzucker.
Farinzucker und $\frac{1}{10}$ Stärkezucker.

Der Stärkezucker und der nicht krystallisirbare Zucker fingen an, sich nach 5 Minuten zu trüben, der Honigzucker nach 9 Minuten. Die Flüssigkeit wurde grün und es erfolgte ein rother Absatz von Kupferoxydul, welcher unaufhörlich zunahm.

Der Rohrzucker gab eine blaue Flüssigkeit, welche sich unverändert erhielt. Der Rohrzucker, mit Stärkezucker gemengt, nahm auch eine schöne blaue Farbe an. Erst nach Verlauf von 24 Stunden fing sich ein rother Absatz darin zu bilden an. Der Lumpenzucker verhielt sich wie das vorige Gemenge. Der Lumpenzucker, mit Stärkezucker gemengt, fing nach einer Stunde an, sich zu trüben.

Die Auflösung des indischen Zuckers war hellblau. Sie fing sich nach 65 Stunden zu trüben an. Der mit Stärkezukker gemengte indische Zucker trübte sich nach einigen Augenblicken. Nach Verlauf von 24 Stunden war die Flüssigkeit blau geblieben.

Der reine und gemengte Zucker von Martinique und Guadeloupe nahm sogleich eine grüne Farbe an und beide trübten sich nach einer Stunde.

Der reine oder gemengte Vergeoise nahm sogleich eine schmuzig-grüne Farbe an und trübte sich 13 Minuten nach dem Mengen.

Daher verhalten sich die nicht krystallisirbaren Zucker enthaltenden Zuckersorten, mit Ausnahme der Intensität der Reactionen, wie die mit Stärkezucker gemengten. Es ist daher nach dem Verfahren von Trommer unmöglich, ihre Reinheit zu erkennen. Den sehr interessanten Beobachtungen von Trommer muss man noch beifügen, dass der nicht krystallisirbare Zucker sich bei der Reaction wie der Traubenzucker verhält. Es bleibt so lange unentschieden, bis Versuche darüber Aufklärung gegeben haben, welche von diesen beiden Zuckerarten der Bildung des Alkohols bei dem Acte der Weingährung vorausgeht.

Bei dem Probiren der Zuckersorten finden die Chemiker, welche diese Untersuchung vornehmen wollen, Schwierigkeiten, die sie vielleicht nicht erwarten. Sie hängen davon ab, dass die Geschichte der chemischen Eigenschaften der Zuckersorten nur wenig vorgeschritten ist. Sie werden verschwinden, je nachdem wir die unterscheidenden Charaktere der verschiedenen Zuckervarietäten besser kennen lernen.

XLIV.
eber verschiedene Verbindungen, das Azocinnamylhydrür, Imabenzyl etc.

Von

A. LAURENT.

(Revue scient. et industrielle. No. 31. Juillet 1842. p. 118. Im Auszuge.)

Azocinnamylhydrür.

Das bei diesen Versuchen angewandte Zimmtöl wurde durch stillation von Zimmt aus Ceylon mit Salzwasser bereitet. Sogleich nach seiner Bereitung unterwirft man es der Reaction es Stromes von trocknem Ammoniakgase. Es wird sehr k; es setzt sich aber nichts Festes ab. Es wurde alsdann einem warmen Gemenge von Alkohol und Aether aufgelöst; im Erkalten setzten sich schöne Nadeln von Azocinnamylhydrür ab. Dieser Körper besitzt, nachdem er durch eine eite Krystallisation gereinigt wurde, folgende Eigenschaften.

Er ist farblos, geruchlos, in Wasser unlöslich.

Er krystallisirt in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis. e Basis wird durch 2 rechtwinklige Flächen ersetzt, welche h in einem stumpfen Winkel schneiden.

Er ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer wie mmi durchscheinenden Masse, ohne Spuren von Krystallisan. Beim Destilliren zersetzt er sich, indem er ein Oel und ne feste Substanz giebt.

Er wird durch siedende Chlorwasserstoffsäure nicht zerzt. In Alkohol aufgelöstes Kali äussert auch keine Reacn auf ihn.

Durch siedende Salpetersäure wird er zersetzt, indem er ie in siedendem Wasser schmelzbare Substanz giebt.

0,300 gaben:

0,940 Kohlensäure,
0,175 Wasser.

0,177 gaben 11 Cb. C. Stickstoffgas bei 15° und 0,776 M : 10,7 Cb. C. bei 0° und 0,760 M.

Diess macht in 100 Theilen:

		Ber.	Gef.
C_{18}	= 1350	86,1	85,4
H_{16}	= 100	6,4	6,5
$N^4/_3$	= 117	7,5	7,6
	1567	100,0	100,0.

Diese Formel stellt das Cinnamylhydrür plus Ammoniak und minus Wasser dar:

$$C_{18}H_{16}O_2 + H_4N^4/_3 = C_{18}H_{16}N^4/_3 + H_4O_2.$$

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist daher der des Azobenzoylhydrürs (Hydrobenzamids) analog, er besitzt aber verschiedene Eigenschaften. So wird das Azobenzoylhydrür durch Chlorwasserstoffsäure plötzlich in Salmiak und in Benzoylhydrür umgewandelt, während das Azocinnamylhydrür diesem Agens widersteht. Es nähert sich vielmehr dem Benzhydramid, welches aus Ammoniak und rohem Bittermandelöl bereitet ist und das, wie dieses, sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen lässt. Die Bildung dieser Verbindung beweist daher, dass das frisch bereitete Zimmtöl Cinnamylhydrür enthält.

Rechtwinkliges Benzoësäurehydrür.

Diese Verbindung wurde von Robiquet und Boutron-Charlard entdeckt, indem sie feuchtes Chlor in Bittermandelöl leiteten. Ich bereitete sie später durch Behandlung dieses Oeles mit rauchender Schwefelsäure. Ich erhielt sie aber bald in einer Form (rechtwinklig), bald in einer andern (schief). Ich habe es auch durch Behandlung des Oeles mit Chlorschwefel bereitet. Das Gemenge erhitzt sich sehr und entwickelt Chlorwasserstoffsäure. Nach 24stündiger Ruhe wurde das einige Nadeln enthaltende ölige Product durch ein etwas verdünntes Gemenge von Aether und Ammoniak behandelt. Es bildeten sich drei Schichten. Die untere war eine dicke Substanz, welche hauptsächlich aus Schwefel bestand, die mittlere war eine wässrige Auflösung von Salmiak, und die untere ätherhaltige enthielt ein Gemenge von Oel und rechtwinkligem Benzoësäurehydrür in Auflösung.

Benzimid.

Zinin hat gezeigt, dass, wenn man Bittermandelöl der

Reaction der Blausäure und des Kali's unterwirft, man eine krystallinische Substanz erhält, die hinsichtlich einiger Eigenschaften dem Benzimid nahe kommt. Letzteres nimmt eine sehr schöne blaue Farbe an, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure zusammenbringt, dagegen beim Zusammenbringen mit gewöhnlicher Schwefelsäure eine schöne smaragdgrüne. Die Verbindung von Zinin wird durch gewöhnliche Schwefelsäure auch grün gefärbt. Diese beiden Körper, die nicht sehr löslich in Alkohol und in Aether sind und in Nadeln krystallisiren, können jedoch nicht einer und derselbe Körper sein, wie angenommen wurde. Wirklich wandelt sich das Benzimid unter dem Einflusse der Säuren und der Basen in Ammoniak und in Benzoësäure um, während die Verbindung von Zinin unter denselben Umständen keine Veränderung erleidet.

Ich habe angekündigt, dass ich Benzimid, gemengt mit vielem Benzoïn, in einer festen harzigen Substanz entdeckt hatte, welche sich bei Bereitung von Bittermandelöl einmal bildete. Später zeigte ich an, dass diese Substanz immer in den Rückständen von der Destillation des mit Kali behandelten oder nicht behandelten Oeles vorkomme. Ich habe mich überzeugt, dass in diesem letztern Falle sich nicht Benzimid, sondern wahrscheinlich die Verbindung von Zinin bildet. Sie hat alle Eigenschaften desselben, ausser dass sie in warmer Chlorwasserstoffsäure löslich ist und dass beim Erkalten nichts niederfällt. Es findet zugleich Entwickelung einer öligen Substanz statt, welche den Geruch des Bittermandelöles besitzt. Liebig betrachtet die Zusammensetzung des Benzimids als nicht sehr wahrscheinlich. Ich weiss nicht, worauf er sich bei seinem Urtheile stützt. Ich habe genug Beispiele von Verbindungen des Imids gegeben, so dass die, welche es mit dem Benzoyl bildet, durchaus nicht überraschen darf. Sollte es darum sein, weil schon ein Benzamid existirt? Ich habe aber gezeigt, dass das Isatin, die Chlorisatinase u. s. w. beide 5 oder 6 Amide und Imide erzeugen können.

Zinin begnügte sich, die Formel seiner Verbindung durch $C_{46}H_{36}O_4N_4$ auszudrücken. Ich glaube, dass man diesen Körper als Bittermandelöl betrachten kann, welches den dritten Theil seines Sauerstoffes gegen sein Aeq. Cyan ausgetauscht hat, ohne seine Constitution zu verändern. Die Formel ist der des Sulf-

Azobenzoylhydrürs ganz analog, und man könnte die Verbindung von Zinin *Oxycyanobenzoylhydrür* nennen. Folgendes sind die Formeln, die ihre Constitution darstellen (Cy = 1 Aeq.).

Benzoylhydrür	$C_{14}H_{10}O_2 + H_2$
Azobenzoylhydrür	$C_{14}H_{10}N^{4}/_{3} + H_2$
Sulfobenzoylhydrür	$C_{14}H_{10}S_2 + H_2$
Sulfazobenzoylhydrür	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{10}S^{4}/_{3} \\ N^{4}/_{9} \end{matrix}\right\} + H_2$
Oxycyanobenzoylhydrür	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{10}O^{4}/_{3} \\ Cy^{2}/_{3} \end{matrix}\right\} + H_2$
Cyanobenzoylhydrür unbekannt.	$C_{14}H_{10}Cy_2 + H_2$

Imabenzyl.

Zinin erhielt, als er Ammoniak in eine weingeistige und siedende Auflösung von Benzyl goss, drei verschiedene Producte, Benzoëäther, eine Verbindung, deren Formel $C_{42}H_{30}O_2N_2$ ist, und eine andere, welche nicht analysirt wurde.

Seit langer Zeit hatte ich diese Reaction untersucht und bei verschiedenen Versuchen verschiedene Producte erhalten, entweder weil die Flüssigkeiten eine verschiedene Concentration hatten, oder weil die Dauer des Zusammenseins verschieden war. Aber diese Producte waren immer Gemenge. Bei einer Operation erhielt ich eine Verbindung, die mir ziemlich rein zu sein schien. Sie krystallisirte in Nadeln und wurde durch Kali zersetzt. Sie ist daher verschieden von der von Zinin, die diesem Agens widersteht.

Folgendes sind die Resultate ihrer Analyse.

0,300 gaben:

0,800 Kohlensäure,
0,150 Wasser.

0,250 gaben 14,5 Cb.C. Stickstoff, welche auf 0,760 M. und 0° reducirt wurden.

Man hat daher in 100 Theilen:

		Ber.	Gef.
C_{14}	= 1050,0	80,4	80,0
H_{11}	= 68,7	5,3	5,3
O	= 100,0	7,6	7,4
N	= 87,5	6,7	7,3
	1306,2	100,0	100,0.

Folgende Gleichung giebt von ihrer Bildung Rechenschaft:

$$C_{14}H_{10}O_2 + H_3N = C_{14}H_{11}ON + H_2O.$$

Man kann diesen Körper als Benzyl betrachten, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Imid ersetzt wird:

$$C_{14}H_{10}(OIm).$$

Rochleder sagt in einer Abhandlung über die Zersezzung des Azobenzoylhydrürs durch die Wärme, dass er niemals eine Spur von den Körpern habe erhalten können, welche sich nach meiner Angabe bilden, wenn man Ammoniak mit Bittermandelöl mengt. Bei seinen Untersuchungen hat sich immer nur Azobenzoylhydrür gebildet.

Mir ist es nur einmal gelungen, eine sehr geringe Menge dieses Hydrürs zu bilden, als ich mich des rohen Oeles bediente, und bei 12 oder 15 Versuchen habe ich beständig Gemenge von Benzhydramid, Azobenzoyl, Benzoylazotid u. s. w. erhalten, und zwar, wenn ich mich des Oeles bediente, das ich mir selbst bereitet, oder welches ich bei verschiedenen Kaufleuten gekauft hatte. Ich habe schon an anderen Orten von der grossen Anzahl von Producten und von der Veränderlichkeit der Resultate gesprochen, die man bei der Behandlung dieses Oeles mit Chlor, oder Schwefelsäure, oder Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak erhält. Ich hatte ein Oel, welches mir bei 5 oder 6 Versuchen beständig Sulfobenzoylhydrür gab. Seitdem ist es mir nicht möglich gewesen, um das über die Producte und die Zersetzung dieses Hydrürs angefangene Arbeit zu vollenden, es ein einziges Mal zu bereiten, indem ich mich eines andern Oeles bediente.

Suberamid.

Suberinsaures Methyloxyd, mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, verwandelte sich nach mehreren Tagen in eine weisse krystallinische Substanz. Mit Ammoniakflüssigkeit und dem suberinsauren Aethyloxyde bildete sich nichts. Würde aber ein Strom von Ammoniakgas in eine Auflösung dieses Aethers in absolutem Alkohol geleitet, so bildete sich eine geringe Menge eines dem vorigen ähnlichen krystallinischen Absatzes. Um diesen neuen Körper zu reinigen, wäscht man ihn mit ein wenig Alkohol, nachher löst man ihn in der Wärme in dieser Flüssigkeit auf und lässt ihn krystallisiren. Ich habe diese

Verbindung nicht analysirt, welche wahrscheinlich ein Amid oder ein Imid der Suberinsäure ist.

Camphoramid.

Wenn man einen Strom von trocknem Ammoniakgas in eine Auflösung der wasserfreien Camphersäure in absolutem Alkohol leitet, so erhitzt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, und beim Abdampfen erhält man eine sirupartige Substanz, die in Wasser unlöslich ist. Chlorwasserstoffsäure zersetzt diese Substanz in der Kälte nicht, während Kali Ammoniak daraus entwikkelt und camphersaures Kali sich bildet. Es ist daher wahrscheinlich auch ein Camphoramid oder Camphorimid.

Adipinsäure.

Bromeis fand, indem er diese Säure untersuchte, dass sie dieselbe Zusammensetzung hat wie die, welche ich angegeben hatte. Nach diesem Chemiker aber würde ihr Atomgewicht von dem von mir angenommenen verschieden sein. Er betrachtet sie als eine zweibasische Säure, deren Formel in den Salzen $= C_{14}H_{18}O_7 + 2MO$. Er hat das Silbersalz und das Barytsalz untersucht, und aus Mangel an Substanz hat er darauf Verzicht geleistet, diese Säure einer tiefern Untersuchung zu unterwerfen. Ich habe diesen Gegenstand vorgenommen und folgende Salze untersucht:

Adipinsaures Silberoxyd. 0,500 liessen beim Glühen 0,285 metallisches Silber zurück.

		Ber.	Gef.
$C_7H_9O^7/_2$	= 931	—	—
O	= 100	—	—
Ag	= 1351	56,72	57,00
	2382	100,00.	

Adipinsaures Bleioxyd. 0,500 gaben b. Glühen 0,302 Bleioxyd,
0,500 — — 0,303 —

		Ber.	Gef.
Ad	= 931	40,05	—
PbO	= 1394	59,95	60,40 u. 60,60
	2325	100,00.	

Adipinsaurer Kalk. Dieses Salz wurde durch Mengen des

[...]ipinsauren Ammoniaks mit Chlorcalcium und durch Fällen [de]s Kalksalzes vermittelst Alkohols bereitet.

0,500 verloren 0,042 Wasser bei 100° im luftleeren Raume [un]d gaben mit Schwefelsäure 0,310 schwefelsauren Kalk, wel[ch]e 0,1287 Kalk enthielten. Diess macht auf 100 Theile:

		Ber.	Gef.
Ad	= 931,0	66,57	65,86
CaO	= 356,0	25,43	25,74
H_2O	= 112,5	8,00	8,40
	1399,5	100,00	100,00.

Adipinsaurer Strontian. Dieses Salz, welches in mikro[sk]opischen Nadeln krystallisirte, wurde wie das vorige bereitet.

0,500 verloren 0,042 im luftleeren Raume bei 130°.

		Ber.	Gef.
Ad + StO	= 1578,3	—	—
$^3/_2 H_2O$	= 168,7	9,6	9,2
	1747,0	100,0	100,0.

Ich untersuchte in einer vorhergehenden Abhandlung, ob [di]e Säuren von der Gattung der letzteren als zweibasische Säu[re]n betrachtet werden müssten. Bei Vergleichung der Eigen[sc]haften und der Krystallform der Phtalinsäure, Dragonsäure [mi]t der der Nitrophtalinsäure, Nitrodragonasinsäure u. s. w. wurde [ic]h darauf geleitet, alle diese Verbindungen als einbasische [Sä]uren zu betrachten, ungeachtet der halben Aequivalente ge[w]isser Körper, die sie enthalten. Wenn man die Zusammen[se]tzung der Adipinsäure mit der der Pimelinsäure vergleicht, [so] sieht man, dass diese die erstere erzeugt, indem sie H ge[ge]n $^1/_2$ O austauscht.

$C_7H_{10}O_3, H_2O$, $C_7(H_9O^1/_2)O_3, H_2O$,

Pimelinsäure. Adipinsäure.

Nun sind aber die Eigenschaften dieser beiden Säuren ein[an]der so ähnlich, dass es einer grossen Aufmerksamkeit bedarf, [um] sie von einander zu unterscheiden und sie von einander ab[zu]scheiden. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass ihre Con[sti]tution ebenfalls ähnlich ist. Indessen könnte der adipinsaure [Str]ontian auf die Ansicht leiten, dass seine Säure zweibasisch [sei], weil sie in der Formel, die ich ihr gegeben habe, 1½ Aeq. [W]asser enthält. Wenn aber ½ Aeq. Sauerstoff in der Säure

existiren kann, warum könnte nicht $^1/_2$ Aeq. Wasser in dieses Salz eingehen?

Lipinsäure.

Ich habe die Zusammensetzung dieser in Wasser krystallisirten Säure durch die Formel $C_5H_6O_4 + H_2O$ dargestellt. Ich habe aber gezeigt, dass ihr Atomgewicht nicht bestimmt worden war. Diese Säure verliert beim Destilliren H_2O und giebt eine sublimirte Verbindung, die ich als wasserfreie Lipinsäure betrachtet habe. Seitdem habe ich das Silbersalz und das Barytsalz untersucht und gebe hier die erhaltenen Resultate.

0,596 lipinsaures Silberoxyd liessen beim Glühen einen Rückstand, der 0,375 wog.

		Ber.	Gef.
$C_5H_4O_3$	= 700	—	—
O	= 100	—	—
Ag	= 1351	62,8	62,9
	2151	100,0	100,0.

0,328 krystallisirter lipinsaurer Baryt verloren nichts im luftleeren Raume bei 140° und liessen beim Glühen 0,244 kohlensaures Salz, die 0,1893 Baryt enthielten.

		Ber.	Gef.
Lp	= 700	—	—
BaO	= 956	57,7	57,7
	1656	100,0	100,0.

Die Formel der in Wasser krystallisirten Säure ist daher $C_5H_4O_3 + 2H_2O$.

Die der sublimirten Säure $C_5H_4O_3 + H_2O$.

Die der Säure in den Salzen $C_5H_4O_3 + MO$.

Die sublimirte Säure ist isomerisch mit der Itaconsäure.

Ameisensäure.

In einer Terpentinölfabrik in den Umgebungen von Bordeaux bewahrt man diese Flüssigkeit in Zinkkästen auf. Die Deckel dieser Kästen sind mit kleinen weissen körnigen Krystallen belegt, welche man durch Waschen mit Terpentinöl entfernen kann. Sie werden durch Anfeuchten mit Aether und Alkohol gereinigt.

Diese Krystalle sind sehr glänzend, bedeckt mit einer Menge

von Flächen, die aber zu klein sind, als dass man ihre Form bestimmen könnte. Reagentien zeigen darin die Anwesenheit von Ameisensäure, Wasser und Zinkoxyd.

0,500 verloren 0,095 bei 100° im luftleeren Raume und liessen beim Glühen 0,211 Zinkoxyd. Diess macht in 100 Th.:

		Ber.	Gef.
Fo	= 462,5	38,5	38,8
Zn O	= 514,0	42,7	42,2
$2H_2O$	= 225,0	18,8	19,0
	1201,5	100,0	100,0.

(Dass die im Terpentinöl sich bildende freie Säure Ameisensäure ist, hat bekanntlich bereits Weppen nachgewiesen. *Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI. 294.* D. Red.)

Zusatz.

Die vorstehende Abhandlung des Hrn. Laurent schliesst mit einem Capitel, welches die Ueberschrift führt: *„Essence de Sabine"*, in welchem jedoch sehr wenig über das Sadebaumöl vorkommt. Der Verf. erzählt, dass er vor mehreren Monaten eine Abhandlung über verschiedene Gegenstände, unter anderen über das Sadebaumöl, an die Academie und die *Ann. de chim.* gesandt habe; diese Abhandlung, wie alle übrigen, sei verlegt worden, das Resultat seiner Analyse aber sei in mehrere Journale übergegangen. Er habe gefunden, dass das Oel dieselbe Zusammensetzung und denselben Siedepunct besitze wie das Terpentinöl.

Der übrige Inhalt des Capitels besteht aus Reclamationen, zu welchen der Verf. durch Liebig's Bearbeitung des Geiger'schen *Handbuches der Pharm.* veranlasst wird. Von ihm, erklärt er, und nicht von Rose und Trommsdorff ist die Analyse der Pininsäure, von ihm und nicht von Mitscherlich die Entdeckung des Productes von der Zersetzung des Benzinchlorürs durch Kali, von ihm und nicht von Regnault die Analyse des Körpers, welche er *hydrochlorate de chloretherise* genannt hat. Weit grössere Irrthümer *(des erreurs plus graves)* finden sich in dem Capitel Indigo. Liebig hat Hrn. Laurent zufolge sehr unrecht gethan, bei den Analysen der Indigoverbindungen meinen Namen neben dem des Hrn. Laurent zu nennen. Alle den Indigo betreffenden Entdeckun-

gen sind nur von Hrn. Laurent. Dieses Lieblingsthema hat Hr. Laurent bereits eben so gründlich als witzig in der *Revue scient. Dec. 1841. p. 387* behandelt, so wie in einer kurzen Notiz im *Journ. de pharm. 3. Ser. Mai*, welche von Liebig in den *Ann. der Chem. u. Pharm. Juni 1842* einer Beleuchtung gewürdigt worden ist, die mich jeder Antwort überhebt.

Am Schlusse des Artikels über das Sadebaumöl giebt der Verf. zu verstehen, dass eine seiner verloren gegangenen Abhandlungen von einem andern Chemiker benutzt worden sei!

Erdmann.

LXV.

Geschmolzene Verbindung von Kieselerde und Kohle.

Prater *(Phil. Mag. Jan. 1842)* giebt an, dass er eine geschmolzene Verbindung von Kieselerde und Kohle durch zwei- oder dreistündiges heftiges Glühen (fast Weissglühen) eines Gemenges von 5 oder 6 Vol. Kieselerde mit 1 Vol. Kohle unter Kreide oder Sand erhalten habe. Die angewandte Kieselerde war etwas kalihaltig, was die Schmelzung erleichterte; der Verf. glaubt aber, dass auch die Kohle wirklich geschmolzen gewesen sei. Die Masse bildete ein schwarzes Glas, das keine Spuren eines schwarzen Pulvers zeigte. Flusssäure so wie starke heisse Kalilauge lösen die Kieselerde auf und die Kohle fällt als schwarzes Pulver nieder. Mit Graphit wurde derselbe Erfolg erhalten.

XLVI.

Bereitung von Sauerstoffgas.

Balmain empfiehlt, das Sauerstoffgas aus doppelt-chrom-
[illegible]rem Kali m[illegible]elsäure zu entwickeln. Eine Mischung
[illegible] 3 Th. d[illegible]saurem Kali und 4 Th. gewöhnlicher
[illegible]efelsä[illegible]iner geräumigen Retorte gelinde er-
[illegible]t, [illegible] Sauerstoffgas giebt, dessen Entwik-
[illegible]ng [illegible] Die Darstellung soll wohl-

feiler sein als mit chlorsaurem Kali, da 2 Th. chromsaures Kali so viel Sauerstoff liefern als 1 Th. chlorsaures Kali, während das letztere etwa dreimal so theuer ist als ersteres. Ueberdiess hat der Rückstand einen Werth. *(Phil. Mag.)*

XLVII.

Basisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Da die Angaben über die Zusammensetzung des basisch-schwefelsauren Quecksilberoxyds, welches unter dem Namen *mineralischer Turpeth* bekannt ist, abweichen, so hat Kane eine neue Untersuchung desselben vorgenommen. Er fand die von Berzelius aufgestellte Formel $SO_3 + 3HgO$ bestätigt.

(Phil. Mag. July 1842.)

XLVIII.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chemie u. Pharm. Von Wöhler u. Liebig. Juli 1842.

Ueber die Analyse der Ochsengalle etc. Von Berzelius.
Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Aceton. Von Zeise.
Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure. Von Völckel.
Bemerkungen über die organ. Radicale. Von Dr. Schiel.
Ueber eine neue Platinverbindung. Von Knop.
Ueber d. Zusammensetzung des Schleimes. Von Kemp.
Doppelsalz von schwefelsaurem Blei mit schwefelsaurem Ammoniak.

Dieselben. Aug. 1842.

Ueber die Anwendung des Cyankaliums in der chem. Analyse. Von J. Haidlen u. R. Fresenius.
Vorläuf. Notiz über eine neue Methode, die Metalle aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle abzuscheiden und von einander zu trennen. Von Dr. Himly.
Untersuchung des in der Nähe von Giessen vorkommenden Braunsteines. Von Dr. Ettling.
Ueber das Sanguinarin. Von Dr. Schiel.

Ann. d. Phys. u. Chem. Von Poggendorff. 1842. No. 8.

Einige Bemerkungen über das unsichtbare Licht. Von Moser.

Dieselben. No. 9.

Saponit und Rosit, zwei neue Mineralien. Von Svanberg. (Uebersetzung.)

Repertorium der Pharm. Von Buchner. Bd. XXVIII. Heft 1.

Analyse des jodhaltigen Mineralwassers von Hall in Oberösterreich. Von Buchner jun.

Ueber das Ononin. Von H. Reinsch.

Anwendung der Weinsteinsäure statt der Schwefelsäure zur Alkalimetrie. Von Wittstein.

Ueber die Darstellung des kohlensauren Lithions. Von Demselben.

Literatur.

Lehrbuch der physiol. Chemie. Von Dr. R. F. Marchand, Privatdocenten der Chemie an der Univ. zu Berlin. 2. Liefr. Berlin, Verlag von M. Simion. 1842. 8. Bog. 9—16. (Die Schlusslieferung ist unter der Presse.)

Anleitung zur Experimentalchemie. Von Dr. W. G. Hankel, Privatdocent an d. Universität u. Lehrer an der Realschule zu Halle. Mit 1 Kupfertaf. Halle, Eduard Anton. 1842.

Handbuch der Physik etc. Von Joh. Ph. Neumann, Prof. am k. k. polytechn. Institute in Wien. 1. Bd. Dritte, zu einem durchaus neuen Werke umgestalt. Aufl. Mit 7 Kupfertaf. Wien, b. Gerold. 1842.

Kurzgefasstes Lehrbuch der Chemie in Bezug auf Landwirthschaft etc. Von Dr. Bruhn, Director einer Lehr- u. Bildungsanstalt für angehende junge Landwirthe zu Dresden. 1. Abtheil. Die unorgan. Chemie. Dresd. u. Leipzig, Arnold'sche Buchhandl. 1842.

Handbuch der theoret. Chemie. Von Leopold Gmelin. 4. Aufl. 1. Bd. 3., 4. u. 5. Liefr. Heidelberg, bei K. Winter. 1842.

Vollständ. Taschenbuch der theoretischen Chemie, zur schnellen Uebersicht u. leichten Repetition bearb. von Dr. C. G. Lehmann. Zweite, wesentlich verb. u. verm. Aufl. Leipzig, bei F. Volckmar. 1842.

De concretionibus alvinis et Ptyolithis, Cholelithis, Cystolithis. Commentatio, quam — — in alma academia Fridericiana Halensi pro facultate legendi — defendet Carolus Steinberg, Phil. Dr. Halis.

Observationes quaedam de diabete mellito. Dissertatio inauguralis, quam etc. publice defendet Carolus Liman. Halis 1842.

XLIX.

Ueber die chemischen Typen.

Von

J. DUMAS und PIRIA.

*Fünfte Abhandlung *).*

*(Ann. de chim. et de phys. Juillet 1842**).)*

Unter den Verhandlungen, welche in der letztern Zeit über die Gesetze in der organischen Chemie geführt worden sind, ist unstreitig diejenige von höchstem Interesse, welche sich auf die Proportion des Sauerstoffes, die ein organischer Körper enthalten kann, und auf die Rolle, die dieser Sauerstoff hierbei spielt, bezieht.

Einer von uns hat schon vor längerer Zeit über diesen Gegenstand seine Ansichten ausgesprochen. Er glaubt, dass der Sauerstoff unter den Gasen einer von den Körpern ist, der bei der Vereinigung mit anderen Körpern am meisten geneigt ist, nicht flüchtige Verbindungen zu bilden. Wenn man die Chlorüre und die Oxyde der Metalle vergleicht, so findet man in der That, dass die ersteren immer weit flüchtiger als die ihnen entsprechenden Oxyde sind. Verbindet sich ein Metall mit Sauerstoff, so verliert es gewöhnlich von seiner Flüchtigkeit. In dem Maasse, dass die Zahl der Sauerstoffatome in einer unorganischen Verbindung sich vergrössert, sieht man ihre Flüchtigkeit sich schnell verringern. Da es nun eine grosse Menge organischer Verbindungen giebt, welche nicht flüchtig sind, so ist man hierdurch angewiesen, sie als Körper zu betrachten, deren Atome eine grosse Anzahl Sauerstoffatome enthalten.

Hieraus kann man folgende Schlüsse ziehen:

1) Eine flüchtige organische Substanz enthält nicht mehr als 5—7 At. Sauerstoff, gewöhnlich nur 1, 2 oder 3.

---

*) Vgl. dies. Journ. XXIV. 193.

**) Die Bearbeitung dieser Abhandlung erfolgte schon vor mehr als 3 Jahren; die Abwesenheit des Hrn. Piria veranlasste mich, die Publication zu verschieben, um die angefangenen Versuche zu vollenden; da indessen sich nicht voraussehen lässt, wann wir die Arbeit wieder aufnehmen können, so veröffentliche ich die Abhandlung in ihrer ursprünglichen Gestalt. J. D.

2) Die nicht flüchtigen organischen Substanzen enthalten eine viel grössere Anzahl von Sauerstoffatomen, welche unter dem Einflusse einer gewissen Temperatur dahin streben, sie in Producte der vorhergehenden Classe umzuwandeln, was sie hindert, sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen.

3) Die organisirten Körper enthalten eine noch grössere Anzahl Sauerstoffatome, welche unter dieser Form nur mit Hülfe der Lebenskraft bestehen können und die, wenn diese Körper sich selbst überlassen sind, ihre freiwillige Zersetzung und ihre Fäulniss bestimmen.

Dieses System bestrebt sich, zu zeigen, dass in dem Maasse, als der Sauerstoff in einem Molecüle sich anhäuft, dieses eine Neigung erhält, aus dem anorganischen Zustande in den organischen und aus dem organischen in einen organisirten überzugehen. So enthält die Kohlensäure, eine anorganische Substanz, nicht mehr als 2 At. Sauerstoff, der Zucker dagegen, eine organische Substanz, 18, und das Fibrin, eine organisirte, eine weit grössere Anzahl.

Umgekehrt, wenn eine organisirte Substanz sich zersetzt, geht sie durch den intermediären Zustand, der die organischen Körper umfasst, hindurch, bevor sie zu dem letzten Grade ihrer Zersetzung ankommt, der die Mineral- oder anorganischen Körper enthält.

Die chemische Wirkung des Lebens würde darin bestehen, Molecüle zu erzeugen, welche eine grosse Anzahl von Sauerstoffmolecülen enthalten. Die Wirkung des Todes und der Fäulniss würde eine Theilung dieses Oxygens herbeiführen, zuerst unter die des Lebens unfähigen Körper, die aber doch von organischer Natur sind, endlich unter die Körper selbst, welche der Mineralchemie angehören.

Berzelius hat niemals die Ideen entwickelt, welche ihn veranlassten, die Anzahl der Sauerstoffatome, welche ein organischer Körper enthalten könne, auf 5 oder 7 At. zu beschränken; jedoch kann man voraussetzen, dass er durch eine Vergleichung der Formen und Formeln des Mineralreiches darauf geführt worden ist. Mit einem binären oder ternären Radicale und mit dem Sauerstoffe glaubt, wie es scheint, Berzelius, alle Formeln der organischen Chemie construiren zu können, indem er die Oxyde der Mineralchemie zum Muster nahm.

Diese Meinung findet ihre Bestätigung in den besser bearbeiteten Theilen der organischen Chemie. Diess ist ein wohlbekannter Punct, und wenn ihn vor der Entdeckung des Cyans Niemand vorausgesehen hat, so hat ihn auch seitdem Niemand in Zweifel gezogen. Dehnt man aber diese Ansichten auf die Bildung der Formeln der nicht flüchtigen organischen Körper oder der organisirten Materien aus, so gelangt man auf einen Weg, der sich, wie es scheint, nicht mit demjenigen vereinigen lässt, auf welchen die allgemeine Erfahrung uns führt.

Hier liegen also zwei Systeme vor, die von der Erfahrung geprüft werden müssen.

In dem erstern würden alle organischen Stoffe zur Basis ein zusammengesetztes Radical haben, analog dem Cyan, welches mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 At. Sauerstoff und niemals mit mehr vereinigt ist, so dass, wenn man sich dieses hypothetische Radical durch ein Metall ersetzt dächte, man auf die gewöhnlichen Gesetze der Mineralchemie gelangen würde.

In dem zweiten Systeme nimmt man an, dass unter den organischen Substanzen sich solche finden, auf welche diese Ansicht passt, vorzüglich unter den flüchtigen organischen Substanzen, auf welche man sie beschränken würde; aber in den organischen, nicht flüchtigen Körpern nimmt man aus früher schon angeführten Gründen die Anwesenheit einer grössern Anzahl von Sauerstoffatomen an, und in den organisirten Körpern betrachtet man die Zahl der Sauerstoffatome als noch weit grösser.

Zwischen diesen beiden Ansichten findet also eine wesentliche Verschiedenheit statt. In jedem Augenblicke trennen sich die Ansichten, die daraus hervorgehen, eben sowohl bei der Beurtheilung der Thatsachen, als auch in der Art, die allgemeinen Ansichten zu bilden, welche sich daran knüpfen.

Die eine sieht überall die Chemie von Lavoisier mit ihren wohlbekannten Regeln, die andere glaubt die Grundzüge einer neuen Chemie mit gleichfalls neuen Gesetzen zu erkennen.

Man wird daher leicht begreifen, dass die Citronen- und Weinsäure der Gegenstand einer gründlichen Untersuchung wurden.

In der That haben wir hier 2 Körper, welche nach den ersteren Ansichten nicht mehr als 4 oder 5 Sauerstoffatome ent

halten, nach den neueren aber weit mehr, denn sie sind nicht flüchtig.

Die Ansicht, zu welcher uns alle Versuche über die Citronensäure und ihre Salze und über die Weinsäure und ihre Salze geführt haben, kann auf eine so klare Weise in wenig Worten zusammengefasst werden, dass es uns einfacher scheint, sie sogleich auseinanderzusetzen, bevor wir zu den Einzelheiten der Thatsachen übergehen, auf welchen sie beruht.

Mitscherlich hat in seinen an tiefen Ansichten und wichtigen Thatsachen reichen Abhandlungen über die Benzoësäure gezeigt, dass man durch Behandlung der Benzoësäure mit wasserfreier Schwefelsäure eine Verbindung von diesen 2 Säuren erhält.

2 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Benzoësäure vereinigen sich, 1 Aeq. Wasser tritt aus und der Rest bildet die Säure $S_2O_5, C_{14}H_8O_3$, welche die Eigenschaft besitzt, 2 Aeq. Basis zu sättigen.

Auf gleiche Weise scheint auch die Beschaffenheit der Weinsäure zu sein, nur muss man die Schwefelsäure durch Oxalsäure ersetzen und die Benzoësäure durch Essigsäure, was $C_4O_5, C_4H_4O_3$ als Formel für die wasserfreie Weinsäure giebt.

Demnach würde die Weinsäure als Oxalessigsäure der Benzoëschwefelsäure von Mitscherlich entsprechen.

Diese vorausgeschickte Erklärung könnte genügen. Sie wirft auf die Thatsachen hinreichend Licht und bringt sie in eine ziemlich natürliche Ordnung, so dass es auf den ersten Anblick unnütz erscheint, ihre Auseinandersetzung durch Ansichten zu compliciren, welche von der eigentlichen Erfahrung viel entfernter liegen.

Es ist jedoch leicht, die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen der Weinsäure vermittelst einer andern, sehr einfachen Formel darzustellen, die auch durch eine grosse Anzahl Betrachtungen gerechtfertigt werden kann. Diese Formel war öfters in unseren öffentlichen Vorlesungen aufgestellt worden und sie möchte in einiger Hinsicht der Prüfung werth sein.

Sie besteht in der Annahme der Existenz einer Classe von Säuren, die wir mit dem Namen *gepaarte Säuren* (*acides con-*

gues) bezeichnen und welche Säuren enthält, die durch Vereinigung von 2 oder mehreren Säuren entstehen *).

Wenn Salpetersäure auf Benzin $C_{12}H_{12}$ einwirkt, so entsteht dadurch, dass an die Stelle des Wasserstoffes 1 Aeq. salpetrige Salpetersäure tritt, ein Product $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_{10}}{N_2O_4}$, welches nicht saurer ist als das Benzin selbst.

Wenn man Benzoësäure mit Salpetersäure behandelt, so geht auf gleiche Weise ein Körper hervor, welcher zur Formel $\frac{C_{14}H_8O_3}{N_2O_4}$ hat und der in dem nämlichen Grade als die Benzoësäure selbst sauer ist.

Wenn man die Salpetersäure durch Schwefelsäure ersetzt, so erhält man auf den ersten Anblick ganz verschiedene Resultate, aber bei einer aufmerksamen Prüfung findet man bald, dass die Differenz nicht wirklich stattfindet und dass sie allein auf dem Bestreben der Schwefelsäure, gepaarte Verbindungen zu bilden, beruht.

In der That bringt die Schwefelsäure mit dem Benzin einen Körper $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_{10}}{SO_2}$ hervor, aber dieser blieb bis jetzt unzertrennlich mit der Schwefelsäure vereinigt und bildet so die Zusammensetzung $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_{10}}{SO_2} + SO_3$. Aber dass $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_{10}}{SO_2}$ die Eigenschaften des Benzins theilt, diess beweist der Umstand, dass die so gebildete Verbindung weder mehr noch weniger sauer ist, als wenn SO_3 sich ganz im freien Zustande darin befände.

Wenn man dagegen Schwefelsäure auf Benzoësäure einwirken lässt, so erhält man die Zusammensetzung $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{14}H_8O_3}{SO_2}, SO_3$, in welcher jede der beiden Säuren ihre eigenthümliche Sättigungscapacität beibehalten hat, indem die Verbindung 2 At. Wasser aufnimmt, wenn sie frei ist, und 2 At. Basis zu ihrer vollständigen Sättigung fordert.

Ersetzen wir die Benzoësäure durch die Essigsäure, so

---

*) Gerhardt hat eine ähnliche Ansicht in der Betrachtung dieser Erscheinungen aufgestellt, die er einer besondern Verbindungsweise zuschreibt, auf welche er die Aufmerksamkeit der Chemiker geleitet hat.

erhalten wir $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_4O_3, SO_3}{SO_2}$ für die Essigschwefelsäure. Diese Säure würde 2 Aeq. Basis sättigen und im freien Zustande wenigstens 2 Aeq. Wasser enthalten. Wir haben so die neue, von Melsens entdeckte und analysirte Säure. Ersetzen wir dagegen die Schwefelsäure durch Oxalsäure, so werden wir wasserfreie Weinsteinsäure erhalten $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_4O_3, C_2O_3}{C_2O_2}$, d. h. die Säure, welche in dem wasserfreien Brechweinstein $C_8H_4O_4$ zurückbleibt.

Da aber $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_4O_3}{C_2O_2}$ stets Essigsäure ist, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff sich durch 1 Aeq. des Radicals der Oxalsäure C_2O_2 ersetzt, so ist zu vermuthen, dass unter dieser neuen Form die Essigsäure die Eigenschaft bewahren wird, sich bald mit 1, bald mit 3 Aeq. Basis oder Wasser zu verbinden, während die Oxalsäure C_2O_3 das Vermögen behält, sich mit 1 Aeq. Basis oder Wasser zu vereinigen, wie man diess in den neutralen Salzen bemerkt.

So würde der Körper $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2O_3, C_4H_4O_3}{C_2O_2}$, wenn die verschiedenen Säuren, welche ihn durch ihre Vereinigung erzeugen, ihre besonderen Eigenthümlichkeiten bewahrt haben, ein Hydrat hervorbringen können, welches zur Formel haben würde:

$$H_2O + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2O_3, C_4H_4O_3}{C_2O_2} + 3H_2O,$$

und Salze von derselben Form:

$$RO + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2O_3, C_4H_4O_3}{C_2O_2} + 3RO.$$

Diess würde die Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure und des wasserfreien Brechweinsteines sein.

Aber es ist offenbar, dass unter dieser Form die Weinsäure basische Salze bilden würde, während die wahren neutralen weinsauren Salze diese Formel haben müssten:

$$H_2O + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2O_3, C_4H_4O_3}{C_2O_2} + H_2O,$$

$$RO, \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2O_3, C_4H_4O_3}{C_2O_2} + H_2O.$$

Aber warum existiren solche weinsaure Salze nicht? Der

Grund davon ist einfach, denn bildet man z. B. das neutrale weinsaure Kali:

$$KO + C_2O_3, C_4H_4O_3 + KO$$
$$C_2O_3,$$

so könnte dieses Salz wohl bei der gewöhnlichen Temperatur bestehen, jedoch würde es jetzt noch Wasser zurückhalten. Setzt man es einer höhern Temperatur aus, um das Wasser daraus zu vertreiben, so wird das Salz eine Zersetzung erleiden, die Elemente der Weinsäure trennen sich unter dem Einflusse des Alkali's, um Oxalsäure und Essigsäure hervorzubringen, wie es Gay-Lussac gefunden hat.

Diese Reaction würde wohl noch weiter gehen, wenn man, statt ein neutrales Salz zu bilden, ein basisches Salz herzustellen versuchte:

$$KO + C_2O_3, C_4H_4O_3 + 3KO$$
$$C_2O_3.$$

Es würde hinreichen, eine Auflösung dieser Elemente zu concentriren, um unmittelbar oxalsaures und essigsaures Kali daraus zu bilden.

Diese Erörterung würde zum Verständnisse des wahren Charakters der Brechweinsteine führen, es würden basische Salze sein, deren Basis zu schwach wäre, um bei einer höhern Temperatur die Zersetzung der Elemente in der Weinsteinsäure zu bestimmen. Die zum Verjagen des Wassers nöthige Hitze würde mit Hülfe der Einwirkung einer kräftigen Basis die Bildung der Oxalsäure und der Essigsäure bestimmen und demnach auch die Zersetzung der Weinsäure. Aber in den Brechweinsteinen, wo die Basis sehr schwach ist, würde die Hitze im Gegentheil eine wahrhafte Austrocknung ohne Zerstörung des Salzes und ohne Umbildung der Säure hervorbringen können.

Wenn wir nun mit denselben Ansichten uns eine Idee von der Constitution der Citronensäure zu machen suchen, so würde es leicht sein, eine Formel auf die andere zu bauen.

In der That hat einer von uns bei der Analyse des citronensauren Silberoxyds folgende Resultate erhalten:

1) 1,237 citronensaures Silber gaben 0,120 Wasser und 0,695 Kohlensäure.

2) 1,537 citronensaures Silber, getrocknet im luftleeren Raume bei 130°, gaben 0,780 Kohlensäure und 0,143 Wasser.

Diese Versuche wurden auch durch die Bestimmung des Silbers bestätigt, welche gab:

3) Auf 0,500 Salz 0,313 metallisches Silber.

4) — 0,558 — 0,387 — —

Man leitet aus diesen Zahlen folgende Zusammensetzung ab:

	1)	2)	3)	4)	Mittel.
Kohlenstoff	14,0	14,1	—	—	14,05
Wasserstoff	1,1	1,0	—	—	1,05
Silber	—	—	62,6	62,7	62,65
Sauerstoff	—	—	—	—	22,25.

Berechnet man die Zusammensetzung nach der Formel von Berzelius $C_{12}H_{12}O_{12},3AgO$, oder besser $C_4H_4O_4,AgO$, so würde man ganz verschiedene Zahlen erhalten.

Geht man aber von der Formel $C_{12}H_{10}O_{11},3AgO$ aus, so bekommt man fast genau die durch die Analyse erhaltenen Zahlen. Man hat dann in der That:

C_{12}	=	918,2	14,26
H_{10}	=	62,5	0,97
O_{14}	=	1400,0	21,77
Ag_3	=	4054,8	63,00
		6435,5	100,00.

Die Resultate, welche Liebig mit dem in der Kälte getrockneten citronensauren Silberoxyde erhielt, stimmen ausserdem so gut mit diesen überein, dass es überflüssig erscheint, neue Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

Die Art und Weise, wie nach unserer Ansicht die Formel der Citronensäure sich zerlegt, ist folgende:

$$C_{12}H_{10}O_{11} = C_2O_3, C_4H_4O_3, C_4H_6O_3$$
$$C_2O_2,$$

d. h. jedes Molecül der Citronensäure stellt dar:

1 Molecül Weinsäure plus 1 Molecül Essigsäure;

1 Molecül Oxalessigsäure plus 1 Mol. Essigsäure;

oder endlich 1 Mol. Oxalsäure, 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. einer besondern Essigsäure, in welcher wir, da das Radical der Oxalsäure an die Stelle eines Molecüls Wasserstoff getreten ist, die wahre Oxalessigsäure, die in allen Puncten der Chloressigsäure analog ist, erkennen würden. So würde jedes Molecül Citronensäure 3 Molecüle verschiedener Säuren einschliessen.

Oxalsäure	C_2O_3
Essigsäure	$C_4H_6O_3$
Oxalessigsäure	$\begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ C_2O_3 \end{matrix}$.

Jedes dieser Moleküle könnte sich mit einem Molecüle Basis verbinden und es wie gewöhnlich sättigen, woraus folgende Resultate hervorgingen:

$$\begin{matrix} C_2O_3, & C_4H_6O_3, & \begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ C_2O_3 \end{matrix} \\ H_2O, & H_2O, & H_2O \\ AgO, & AgO, & AgO \\ NaO, & NaO, & NaO. \end{matrix}$$

Es ist leicht einzusehen, wie diese Formel Rechenschaft von der Wirkung des Kali's giebt, welches jedes Molecül Citronensäure in 2 Molecüle Oxalsäure und in 2 Molecüle Essigsäure umbildet.

Sie giebt zugleich Aufschluss von der Production des Brenzessiggeistes, welcher bei der trocknen Destillation der Citronensäure beobachtet wird.

Sie zeigt auch vollkommen die Bildung der oxalsauren, essigsauren und ameisensauren Salze, welche man durch Behandlung der Citronensäure mit dem Bleisuperoxyde erhält.

Wir würden diese Untersuchung fortgesetzt haben, aber indem wir die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Citronensäure untersuchten, hat uns die dabei eintretende Entwickelung von Kohlenoxyd gezeigt, dass wir an eine Reihe von Thatsachen gekommen sind, welche Walter in ihrem ganzen Umfange zum Gegenstande seines Studiums gemacht hat.

Da andrerseits Gay-Lussac uns mit ganz neuen Resultaten bekannt gemacht hat, welche er durch Behandlung der citronensauren Salze mit Chlor erhielt, und Cahours interessante Körper durch Citronensäure und Brom hervorgebracht hat, so fürchteten wir, wir möchten durch Fortsetzung der Untersuchung über die Natur der Citronensäure Arbeiten stören, welche man um so mehr achten muss, als sie noch wenig vorgeschritten sind.

Wenn diese Arbeiten werden veröffentlicht worden sein, wenn ihre Resultate der Citronensäure keine bestimmte Formel geben sollten, so werden wir die Versuche wieder aufnehmen,

welche uns zur Controle derjenigen, die wir uns jetzt vorgesetzt haben, geeignet erscheinen.

Wenn man Weinsäure mit einer kleinen Quantität Schwefelsäure erhitzt, so erhält man ein Gemisch von Kohlenoxydgas, Kohlensäure und schwefliger Säure, die Flüssigkeit schwärzt sich und man sieht, dass die Erscheinungen sehr complicirt sind.

Wendet man jedoch eine grosse Menge concentrirte, oder besser, rauchende Schwefelsäure an und erhitzt sehr langsam, so zersetzt sich die Weinsäure, ohne dass eine *Färbung* der Schwefelsäure eintrift, und es entwickelt sich ein Gemisch von Kohlenoxyd und schwefliger Säure, ohne Spuren von Kohlensäure. Gegen das Ende der Operation sieht man nichtsdestoweniger Kohlensäure sich entwickeln, aber da ihr Erscheinen mit einer verhältnissmässigen Vermehrung der Menge schwefliger Säure in Verbindung steht, so lässt Alles glauben, dass die Kohlensäure, welche sich bildet, eine entsprechende Quantität des Kohlenoxyds darstelle, indem sich dasselbe in Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffes in der Schwefelsäure umgebildet hat. Diess wird wenigstens durch die folgenden Versuche wahrscheinlich gemacht:

No. der Glocken.	Kohlenoxydgas.	Kohlensäure.	Schweflige Säure.
1.	80,1	0	19,9
2.	80,3	0	19,7
3.	79,9	0	20,1
4.	75,6	3,2	21,2
5.	50,0	16,6	33,4

Das in dieser letzten Glocke gesammelte Gas entwickelte sich mit Schwierigkeit und langsam, denn es war das letzte Product, das man erhalten konnte. Wenn man annimmt, dass die Kohlensäure durch Oxydation des Kohlenoxydgases auf Kosten der Schwefelsäure entsteht, so muss man für jedes gebildete Volumen Kohlensäure ein gleiches Volumen schwefliger Säure erhalten haben, woraus man schliesset kann, dass 16,6 Kohlensäure = 16,6 schwefliger Säure sind.

Es folgt daraus, dass nach Abzug dieser schwefligen Säure von der, welche man erhalten hat, und nach Zurechnung der Kohlensäure zum Kohlenoxydgas man das frühere Verhältniss dieser beiden Gase wieder herstellen kann.

Schweflige Säure	33,4 — 16,6 = 16,8	1
Kohlenoxydgas	50,0 + 16,6 = 66,8	4.

Man findet daher das Verhältniss von 1 : 4, welches so
ntlich in den ersten Glocken war.

Wenn die Weinsäure in diesem Versuche vollkommen zer-
irt ist, so ist es leicht, daraus die Resultate zu entwickeln;
nn sich aber ein neues Product, welches die Elemente der
hwefelsäure enthält, bildet, so muss man es erst trennen und
tersuchen, bevor man irgend eine Hypothese über diesen Ge-
nstand aufstellen kann.

Die Citronensäure giebt unter den nämlichen Umständen
eichfalls Kohlenoxydgas in Menge.

Wir haben die Untersuchung dieser Reactionen noch nicht
schöpft.

Wir hatten geglaubt, alsbald unsere ganze Aufmerksamkeit
f das Studium der weinsauren Salze wenden zu müssen, aus
ünden, die man später angeführt finden wird, und als wir
Thatsachen, welche wir so eben bekannt gemacht haben,
eder aufnehmen wollten, wurden wir durch früher ausge-
rochene Ursachen davon abgehalten.

Wir werden uns daher darauf beschränken, unsere Versuche
er die weinsauren Salze bekannt zu machen.

Weinstein. — Die Zusammensetzung dieses Salzes ist hin-
glich bekannt, indessen hielten wir es für nöthig, sie zu
stätigen, wobei wir zugleich eine Methode der Analyse
ntroliren wollten, die wir für sehr nützlich halten und die
rin besteht, zu den alkalischen Salzen Antimonoxyd hinzu-
fügen, um die vollkommne Austreibung der Kohlensäure,
lche von der Verbrennung herrührt, zu bewerkstelligen.

1,000 Weinstein, gemengt mit 5 oder 6 Gr. antimoniger
ure, gaben 0,269 Wasser und 0,920 Kohlensäure. Wir füg-
zum Gemenge wie gewöhnlich noch Kupferoxyd hinzu.
s Verbrennung geht gegen das Ende der Operation etwas
gsam von Statten, und wenn man nicht Sorge trägt, das
timonoxyd und die organische Substanz mit einer grossen
nge Kupferoxyd zu mengen, so wird das Glasrohr durch
s geschmolzene Antimonoxyd angegriffen und erweicht.

Die Analyse gab:

Kohlenstoff	25,1
Wasserstoff	3,0.

Man würde durch die Berechnung nach der Formel $C_8H_{10}O_{11}$,KO oder $C_8H_8O_{10}$,KO,H_2O erhalten:

C_8 =	600,0	25,5
H_{10} =	62,5	2,7
O_{11} =	1100,0	
KO =	590,0	
	2352,5.	

Hieraus kann man offenbar den Schluss ziehen, dass die Analyse der alkalischen Salze auf eine sehr genaue Weise mit Hülfe des Antimonoxyds ausgeführt werden kann.

Neutrales weinsteinsaures Kali. — Man nimmt gewöhnlich mit Berzelius an, dass dieses Salz wasserfrei sei, oder dass es nach der alten Formel der Weinsäure enthält: $C_4H_4O_5$,KO. Diese Meinung stimmt durchaus nicht mit unseren Versuchen überein. Wir wollen daher sehen, was die Resultate der Analyse ohne Hülfe des Antimonoxyds sind.

1) 1,000 neutrales weinsteinsaures Kali gaben, blos mit Kupferoxyd verbrannt, 0,587 Kohlensäure und 0,209 Wasser.
2) 1,000 — gaben 0,192 Wasser.
3) 1,000 — gaben 0,197 Wasser und 0,559 Kohlensäure.
4) 1,000 — gaben 0,199 Wasser und 0,590 Kohlensäure.
5) 1,000 — gaben 0,195 Wasser und 0,586 Kohlensäure.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	16,0	—	15,2	16,1	16,0
Wasserstoff	2,3	2,1	2,2	2,2	2,3.

Die Menge des Wasserstoffes, nach der allgemein angenommenen Formel berechnet, erhebt sich nicht über 1,7. Fügt man zu dem Salze das Wasser des Weinsteines hinzu, so stimmt es mit dem Versuche überein. Wenn man in der That den Weinstein darstellt durch:

$$C_8H_8O_{10},KO,H_2O, \text{ so würde}$$
$$C_8H_8O_{10},2KO,H_2O$$

krystallisirtes neutrales weinsteinsaures Kali sein.

Was den Kohlenstoff betrifft, so erhebt er sich im Allgemeinen bis 16,2 p. C. in den mit Kupferoxyd allein ausgeführten Analysen. Wenn das kohlensaure Kali, wie von Fellenberg annimmt, in den organischen Analysen unzersetzt bleibt, so würde man nur 15,5 Kohlenstoff erhalten müssen, was nur ein einziges Mal geschah. Aber von einer andern Seite muss

man, um die Beobachtungen darzustellen, annehmen, dass das Viertel der Kohlensäure sich nur entwickelt, und dass der Rest mit dem Kali vereinigt bleibt, was nicht mit den Beobachtungen von Berzelius übereinstimmt, welcher gefunden hat, dass das Kupferoxyd die Hälfte der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali treibt. Wir haben diese Analysen nur angeführt, um zu zeigen, wie unrichtig die Analysen eines Kalisalzes sein würden, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln anwendete.

Man muss daraus schliessen, dass, sei es in Folge der Unreinigkeiten, welche sich in dem Oxyde, dessen man sich gewöhnlich bedient, ansammeln, sei es in Folge der Differenzen, welche bei jeder Analyse in der Art und Weise, die Mischung zu machen, oder die Röhren zu erhitzen, sich darbieten, grosse Verschiedenheiten in der Menge der Kohlensäure stattfinden können, welche aus den der Analyse unterworfenen alkalischen Salzen entwickelt wird. Die Anwendung von Antimonoxyd entfernt alle diese Schwierigkeiten. In der That haben 1,000 neutrales weinsteinsaures Kali bei dem Gebrauche von Antimonoxyd 0,729 Kohlensäure, 20,17 p. C. Kohlenstoff entsprechend, gegeben, woraus man folgende Formel ableiten kann:

C_8	= 600,0	20,4	
H_8	= 50,0	2,1	einschliesslich des im Wasser enthaltnen,
O_{10}	= 1000,0		
$2KO$	= 1179,8		
H_2O	= 112,5	3,8	
	2942,3.		

Es ist leicht, hieraus die Anwesenheit von dem Atome Wasser, welches die Elementaranalyse in diesem Salze angiebt, zu beweisen.

2,260 neutrales weinsteinsaures Kali, bis zu 180° in trockner Luft erhitzt, gaben:
2,175 Rückstand,
0,085 Wasser = 3,8 p. C. Wasser.

Dieses Salz hat uns ausserdem eine merkwürdige Eigenschaft gezeigt. Wenn man es bis zu 200° oder bis zu 220° erhitzt, so erleidet es einen neuen Verlust, welcher sich bis zu 5 oder 5,5 p. C. beläuft. Jetzt hat es eine wirkliche Zersetzung er-

litten, was nicht überraschen kann; aber was uns in Verwunderung setzte, war, dass es sich ohne Färbung zersetzte und eine ziemlich beträchtliche Menge von kohlensaurem Kali erzeugte. Die entwickelten Gase rochen deutlich nach Aceton.

Zweifach weinsaures Natron.

Die Analysen wurden mit Anwendung von Antimonoxyd ausgeführt.

1) 1,000 gaben 0,341 Wasser und 0,922 Kohlensäure.

2) 0,600 gaben 0,223 Wasser und 0,542 Kohlensäure, oder:

	1.	2.
Kohlenstoff	25,01	24,6
Wasserstoff	3,78	4,0.

Nach der Formel $C_8H_8O_{10}, NaO, H_2O + 2H_2O$ müsste man finden:

C_8	=	600,0	25,2
H_{14}	=	87,5	3,8
O_{13}	=	1300,0	54,6
NaO	=	390,9	16,4
		2378,4	100,0.

Es folgt aus dieser Formel, dass das Salz zwei Atome Wasser, welche ausgetrieben werden können, enthält, oder 9,4 p.C.

3,241 Salz, bei 108° in einem trocknen Luftstrome getrocknet, verloren 0,309, was gleich 9,5 p.C. ist.

Neutrales weinsaures Natron.

Die Analysen dieses Salzes sind mit Hülfe des Antimonoxyds ausgeführt.

1) 1,000 gaben 0,325 Wasser und 0,746 Kohlensäure;

2) 1,000 gaben 0,317 Wasser und 0,762 Kohlensäure;

was in Procenten gleich ist:

	1.	2.
Kohlenstoff	20,03	20,08
Wasserstoff	3,60	3,52.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel überein:

$$2NaO, 4H_2O, C_8H_8O_{10}.$$

C_8	=	600,0	20,8
H_{16}	=	100,0	3,5.
O_{14}	=	1400,0	
$2NaO$	=	781,8	
		2881,8.	

Diese Formel aber giebt nur 4 Atome Wasser an, welche ausgetrieben werden können, das sind 15,5 p.C.

Da aber Buchholz gefunden hat, dass dieses Salz 16,9 p.C. verliert, so unterwarfen wir es einem directen Versuche.

2,272 neutrales weinsaures Natron, in einen trocknen Luftstrom gebracht, wurden auf 1,908 reducirt, was einen Verlust von 16 p.C. angiebt. Aber, um diess zu erreichen, war das Bad bis zu 200° erhitzt und das Salz hatte einen deutlichen Geruch von Caramel angenommen, indem es völlig gelb geworden war. Seine Zersetzung war nicht zweifelhaft, es enthielt daher weniger als 16 p.C. Wasser. Die Formel, welche 15,5 angiebt, scheint uns die richtige zu sein.

Zweifach weinsaures Ammoniak.

0,500 gaben 0,254 Wasser und 0,521 Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	28,8
Wasserstoff	5,6.

Nach der Formel $C_8 H_8 O_{10}, N_2 H_8 O, H_2 O$ würde man haben:

C_8	=	600,0	28,4
H_{18}	=	112,5	5,4
O_{12}	=	1200,0	57,4
N_2	=	177,0	8,5
		2089,5	100,0.

Weinsaures Ammoniak.

Die zur Analyse bestimmten Krystalle wurden zerrieben und durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet.

0,600 Substanz gaben 0,565 Kohlensäure und 0,359 Wasser, oder:

Kohlenstoff	25,7
Wasserstoff	6,6.

Die Formel $C_8 H_8 O_{10}, 2 N_2 H_8 O$ würde geben:

litten, was nicht überraschen kann; aber was un...
derung setzte, war, dass es sich ohne Färbung ...
eine ziemlich beträchtliche Menge von kohle...
zeugte. Die entwickelten Gase rochen deut...

Zweifach weinsaures ...

Die Analysen wurden mit An...
ausgeführt.

1) 1,000 gaben 0,341 Wasser ...
2) 0,600 gaben 0,223 W...
oder:

Kohlenstoff
Wasserstoff

Nach der Form... man finden:

... 4 Atome Wasser u. welche ... sind 15,5 p.C. ... dass dieses Salz 16,9 ... einem directen Versuche.

		4,0
	...0,0	49,6
	590,0	17,2
Es ... =	390,9	11,4
Wasser	3418,4	100,0

9,4 ... ach müsste das Seignettesalz 22,9 Wasser, welch... Erwärmung ausgetrieben werden könnte, enthalten.

Hier sind die in dieser Hinsicht beobachteten Resultate.

2,705 pulverisirtes Seignettesalz verloren in einem bis 175° erhitzten trocknen Luftstrome 0,663, was gleich 24,5 p. ist. Aber das Salz war offenbar verändert.

3,249 von dem nämlichen Salze wurden lange Zeit b... 155° in einem trocknen Luftstrom erhalten, und als der Ve... lust sich gleich blieb, so wurde er zu 0,749 gefunden, od... 23,05 p.C.

Diese beiden Versuche setzen ausser allen Zweifel, da... die Wassermenge des Seignettesalzes nicht 7 Atome überstei... gen kann, denn der Verlust erhebt sich nicht über 23 p.C und diess ist um so mehr der Fall, da eine Zersetzung de... Salzes wirklich stattfand.

C_8	=	600,0	26,0
H_{24}	=	150,0	6,5
O_{12}	=	1200,0	52,2
N_4	=	354,0	15,3
		2304,0	100,0.

Seignettesalz.

1) 1,000 dieses Salzes gaben 0,390 Wasser und 0,536 Kohlensäure; die Analyse wurde ohne Antimonoxyd gemacht.

2) 1,000 von einer andern Bereitung gaben 0,389 Wasser und 0,628 Kohlensäure; die Analyse wurde mit Antimonoxyd gemacht.

Diese Resultate geben, wenn man den Kohlenstoff der erstern Analyse nicht mit berücksichtigt:

Kohlenstoff	17,1
Wasserstoff	4,3.

Die Formel $C_8H_8O_{10}, KO, NaO, 7H_2O$ würde folgende Resultate geben:

C_8	=	600,0	17,6
H_{22}	=	137,5	4,0
O_{17}	=	1700,0	49,6
KO	=	590,0	17,2
NaO	=	390,9	11,4
		3418,4	100,0.

Hiernach müsste das Seignettesalz 22,9 Wasser, welches durch Erwärmung ausgetrieben werden könnte, enthalten.

Hier sind die in dieser Hinsicht beobachteten Resultate.

2,705 pulverisirtes Seignettesalz verloren in einem bis zu 175° erhitzten trocknen Luftstrome 0,663, was gleich 24,5 p.C. ist. Aber das Salz war offenbar verändert.

3,249 von dem nämlichen Salze wurden lange Zeit bei 155° in einem trocknen Luftstrom erhalten, und als der Verlust sich gleich blieb, so wurde er zu 0,749 gefunden, oder 23,05 p.C.

Diese beiden Versuche setzen ausser allen Zweifel, dass die Wassermenge des Seignettesalzes nicht 7 Atome übersteigen kann, denn der Verlust erhebt sich nicht über 23 p.C., und diess ist um so mehr der Fall, da eine Zersetzung des Salzes wirklich stattfand.

Krystallisirtes weinsaures Kali-Ammoniak.

Dieses Salz, welches dem Seignettesalz entspricht, bot uns ine Eigenthümlichkeit dar, welche einiges Interesse in der Geschichte der Ammoniaksalze hat.

2,739, getrocknet in einem Luftstrome bei 140°, verloren ,340, was einem Verluste von 12,4 p.C. entspricht.

Nimmt man nun an, dass der Verlust durch N_2H_8O darstellt wird, so würde er sich bis zu 12,1 p.C. erheben, und r Rückstand bestände aus Weinstein.

Um sich dessen zu versichern, wurde eine Elementaranase mit Salz, das auf diese Weise getrocknet war, gemacht. 600 Substanz gaben 0,143 Wasser und 0,566 Kohlensäure, oraus man schliessen kann, dass die Substanz in der That s Weinstein bestand; denn sie enthielt:

		Weinstein.
Kohlenstoff	25,7	25,5
Wasserstoff	2,6	2,6.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Analyse mit Hülfe von ntimonoxyd angestellt wurde.

Krystallisirter weinsaurer Kalk.

Diese Analyse könnte überflüssig erscheinen, weil sie nur Wiederholung einer älteren von Gay-Lussac und Thérd ist, aber die schöne Krystallisation des Productes, das wir halten hatten, bewog uns, sie zu machen.

0,700 gaben 0,299 Wasser und 0,375 Säure, was in ocenten giebt:

Kohlenstoff	14,6
Wasserstoff	4,7.

Berechnet man die Zusammensetzung des neutralen weinren Kalkes nach der Formel $C_8H_8O_{10}, 2CaO, 8H_2O$ und mt man an, dass der Kalk als kohlensaurer zurückbleibt, so rde man erhalten:

C_8	=	612	13,8
H_{24}	=	150	4,6
O_{18}	=	1800	
2 CaO	=	712	
		3274.	

Es tritt daher keine Aenderung in der bis jetzt angenommenen Formel ein.

Krystallisirtes weinsaures Kupfer.

1) 1,013 gaben 0,301 Kupferoxyd.

2) 1,000 gaben 0,349 Wasser und 0,659 Kohlensäure, was in Procenten giebt:

Kupferoxyd	29,8
Kohlenstoff	18,2
Wasserstoff	3,8.

Nach der Formel $C_8H_8O_{10}$ 2 CuO, 6 H_2O würde man erhalten:

C_8	=	612,0	18,3
H_{20}	=	125,0	3,7
O_{16}	=	1600,0	48,3
2 CuO	=	991,4	29,7
		3328,4	100,0.

Methylenweinsäure.

0,500 gaben 0,235 Wasser und 0,661 Kohlensäure.

Kohlenstoff	36,6
Wasserstoff	5,2
Sauerstoff	58,2
	100,0.

Die Berechnung würde nach der Formel $C_8H_8O_{10}, C_2H_6O, H_2O$ geben:

C_{10}	=	765,2	37,0
H_{16}	=	100,0	4,8
O_{12}	=	1200,0	58,2
		2065,2	100,0.

Methylenweinsaures Kali.

Bei Anwendung von Antimonoxyd gab dieses Salz folgende Resultate:

1) 1,000 gaben 0,369 Wasser und 1,098 Kohlensäure.

2) 0,600 gaben 0,208 Wasser und 0,658 Kohlensäure, was in p.C. gleich ist:

	1)	2)
Kohlenstoff	30,4	30,3
Wasserstoff	4,0	3,8.

Nach der Formel $C_8H_8O_{10}, KO, C_2H_6O$ würde man erhalten:

C_{10}	=	765,0	30,9
H_{14}	=	87,5	3,4
O_{11}	=	1100,0	
KO	=	590,0	
		2542,5.	

Nach Guérin verliert dieses Salz im trocknen Vacuum 8 p. C. Wasser, wenn es krystallisirt ist, seine Formel würde her dargestellt werden durch $C_8H_8O_{10}, KO, C_2H_6O, H_2O$.

Methylentraubensäure.

1) 0,500 gaben 0,232 Wasser und 0,636 Kohlensäure.
2) 0,500 gaben 0,635 Kohlensäure; nach Procenten:

	1)	2)
Kohlenstoff	35,2	35,1
Wasserstoff	5,1	
Sauerstoff	59,7	
	100,0.	

Diese Resultate stimmen vollkommen mit der Formel $C_8H_8O_{10}$, $H_6O, H_2O + H_2O$ überein, welche in der That geben würde:

C_{10}	=	765,2	35,1
H_{18}	=	112,5	5,1
O_{13}	=	1300,0	59,8
		2177,7	100,0.

Aetherweinsaures Kali.

1) 1,000 gaben bei Anwendung von Antimonoxyd:
1,226 Kohlensäure und 0,408 Wasser,
oraus man berechnet:

Kohlenstoff	33,9
Wasserstoff	4,5.

Berechnet man es nach der Formel $C_8H_8O_{10}, KO, C_4H_{10}O$, wird man finden:

C_{12}	=	918,0	33,7
H_{18}	=	112,5	4,1
O_{11}	=	1100,0	
KO	=	590,0	
		2720,5.	

Brechweinstein.

Da die Versuche von Liebig festgestellt haben, dass der gewöhnliche Brechweinstein in der Wärme einen beträchtlichen Verlust an Wasser erleidet, so wurde diese Erscheinung für uns der Gegenstand einer grossen Anzahl von Versuchen. Wir haben sie weit mehr vervielfältigt, als wir es bei anderen Gelegenheiten gethan haben würden, aber einer von uns stimmte seit seinen ersten Versuchen durchaus nicht mit den Chemikern überein, welche ihm in dem Studium des Brechweinsteines vorangegangen sind. Ueberdiess haben wir über die Natur dieses Salzes Ansichten aufgestellt, deren Werth nur durch genaue Analysen controlirt werden konnte. Hier sind unsere Resultate:

1) 1,543 Brechweinstein in schönen frischen durchscheinenden Krystallen, in dem Laboratorio bereitet, gaben 0,211 Wasser und 0,809 Kohlensäure.

2) 1,720 Brechweinstein in grossen frischen durchscheinenden Krystallen, aus der Fabrik von Robiquet, gaben 0,225 Wasser und 0,880 Kohlensäure.

Hieraus kann man folgende Zahlen ableiten:

	1)	2)
Kohlenstoff	14,3	14,0
Wasserstoff	1,5	1,5.

Diese lassen sich jedoch nicht mit der gewöhnlichen Formel des Brechweinsteines vereinigen, stimmen aber genau mit einer einfachern Formel überein, welche durch andere Versuche geprüft worden ist.

Nach der gewöhnlichen Formel des Brechweinsteines würde man in der That $C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, KO, 2H_2O$ haben, oder:

C_8	=	600,00	14,07
H_{12}	=	75,00	1,75
O_{12}	=	1200,00	
Sb_2O_3	=	1912,90	
KO	=	590,00	
		4377,90.	

Es ist offenbar, dass diese Formel viel zu viel Wasserstoff angiebt, während, wenn man

$$C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, KO, H_2O$$

annimmt, die berechneten Zahlen mit den Resultaten des Versuches übereinstimmen.

Man würde in der That erhalten:

C_8	=	600,00	14,1
H_{10}	=	62,50	1,5
O_{11}	=	1100,00	
Sb_2O_3	=	1912,90	
KO	=	590,00	
		4265,40.	

Wir glaubten, dass die geregelte und vollkommene Entwickelung von Kohlensäure, welche sich bei dieser Verbrennung auf eine deutliche Weise zeigte, eine Erscheinung, welche nicht besonders bemerkt worden ist, von grosser Wichtigkeit in der organischen Analyse sein kann. In der That ist es nicht zweifelhaft, dass nur die innige Vereinigung des Antimonoxyds mit dem Kali die Entwickelung von Kohlensäure, welche diese Basis zurückhält, bestimmt.

Um die wahre Quantität Wasser, welche der Brechweinstein verlieren kann, zu finden, machten wir in der Folge einige Versuche im Oelbade, indem wir den fein zerriebenen Brechweinstein der Einwirkung eines trocknen Luftstromes aussetzten. Es dauerte nicht lange, so bemerkte man, dass bei 235 oder 240° die Substanz eine rothe Farbe annahm und dass sie den Geruch von Caramel verbreitete. Dagegen erhielt sie sich bei 220° vollkommen weiss, so lange auch der Versuch dauerte. Diese Temperatur wurde daher nicht überschritten.

1) 1,865 Brechweinstein, von Neuem umkrystallisirt in schönen durchscheinenden Krystallen, wurden zu feinem Pulver gerieben und einige Stunden der Einwirkung eines trocknen Luftstromes bei 220° ausgesetzt. Sein Gewicht verringerte sich bis auf 1,727, was einem Verluste von 7,4 p.C. gleich ist.

2) 3,280 des nämlichen Salzes wurden 12 Stunden lang in einem trocknen Luftstrome bei 200° gelassen. Ihr Gewicht reducirte sich bis auf 3,027, was einem Verluste von 7,7 p.C. entspricht.

3) 2,418 des letztern Salzes, gewogen im luftleeren Raume, gaben 0,152 Wasser und 1,381 Kohlensäure, was gleich ist:

Kohlenstoff	15,57
Wasserstoff	0,69.

Um alle Irrthümer zu vermeiden, verschaffte man sich neuen Brechweinstein und unterwarf ihn den nämlichen Versuchen.

1) 2,000 dieses Salzes gaben 0,268 Wasser und 1,048 Kohlensäure.

2) 2,000 gaben 0,262 Wasser.

3) 2,240 gaben 0,303 Wasser.

4) 4,263 des nämlichen Productes reducirten sich auf 3,938 durch dauernde Einwirkung eines trocknen Luftstromes bei einer Temperatur von 220° C., was einem Wasserverluste von 7,62 p.C. gleich kommt.

5) 1,645 Brechweinstein, auf diese Weise getrocknet, gaben 0,102 Wasser und 0,943 Kohlensäure, was

Kohlenstoff	15,63
Wasserstoff	0,69

entspricht.

Diese Resultate stimmen mit den vorhergehenden überein. Nichtsdestoweniger wurden wir später darauf geführt, dieses Gegenstand wieder aufzunehmen und die Reihe von Versuchen aufzustellen, von denen wir eben Rechenschaft ablegen und die uns den Irrthum erklärlich machen, in den die Chemiker verfallen sind, welche annehmen, dass der Brechweinstein bei 100° $^{51}/_{1000}$ seines Gewichtes an Wasser verliert.

Es wurde schon sehr reiner Brechweinstein umkrystallisirt, und während einiger Tage wurden mit Sorgfalt auserwählte Krystalle der freien Luft überlassen, um alles anhängende Wasser zu entfernen. Sie waren vollkommen durchscheinend und absolut farblos.

Sie zeigten ausserdem die gewöhnliche Form des Brechweinsteines.

1) 2,800 dieses Salzes gaben 0,377 Wasser und 1,483 Kohlensäure, das ist:

Kohlenstoff	14,44
Wasserstoff	1,49.

Dieser Brechweinstein ist also identisch mit dem, welchen wir vorher untersucht haben.

2) Dieses Salz wurde der Einwirkung eines trocknen Luftstromes bei 100° ausgesetzt. Der Versuch war so eingerichtet, dass man den Verlust jederzeit bestimmen konnte. Man machte eine Wägung, als die Quantität Luft, welche den Apparat durchstrichen hatte, ungefähr 15 Liter betrug. Folgendes sind die Resultate:

	6,280	Brechweinstein,	
i 100°	6,187	1. Wägung,	
—	6,165	2. —	
—	6,147	3. —	was ein Wasserverlust von 2,1 p.C. ist,
—	6,140	4. —	— — — — — 2,2 —
—	6,135	5. —	— — — — — 2,3 —
—	6,132	6. —	— — — — — 2,39 —
108°	6,119	7. —	— — — — — 2,56 —
—	6,113	8. —	— — — — — 2,66 —
—	6,110	9. —	— — — — — 2,70 —
—	6,108	10. —	— — — — — 2,73 —

Dieser Versuch zeigt auf die klarste Weise, dass der Brechelnstein bei 100° nicht 5 p. C., wie man annimmt, verlieren an, weil der Verlust bei 108° sich nicht einmal über 2,5 erhebt.

Um zu erfahren, ob die Elementaranalyse die vorhergenden Erfahrungen bestätigen würde, habe ich zwei Verbrengen mit auf diese Art getrocknetem Brechweinstein gemacht.

2,000 dieses Salzes gaben 0,220 Wasser und 1,082 Kohsäure.

2,041 gaben 0,232 Wasser und 1,105 Kohlensäure, was ch Procenten gleich ist:

Kohlenstoff	14,75	14,81
Wasserstoff	1,22	1,26.

3) Es wurde der Rest dieses Brechweinsteines bei 220° trocknet und eine Analyse damit gemacht, deren Resultate gende sind:

1,687 Substanz gaben 0,134 Wasser und 0,970 Kohsäure, oder:

Kohlenstoff	15,68
Wasserstoff	0,88.

Alle diese Versuche stimmen so genau unter einander, dass n nur mit Mühe begreifen wird, warum wir eine neue Reihe n Versuchen für nöthig hielten. Aber um einen Irrthum zu rstören, sind weit mehr Thatsachen nöthig, als um die wahre tur einer noch nicht untersuchten Substanz festzustellen. Die hl der Versuche wird daher einen wesentlichen Bestandtheil der berzeugung ausmachen. Wir stellten daher noch eine Anae einer Probe Brechweinstein an, welcher in meinem Laboraio dargestellt war.

1) 3,000 schön krystallisirter Brechweinstein gaben 0,412 Wasser und 1,572 Kohlensäure, was in p. C. gleich ist:

Kohlenstoff	14,42
Wasserstoff	1,52.

2) 8,075 des nämlichen Productes wurden der längern Einwirkung eines trocknen Luftstromes bei einer Temperatur von 223° C. unterworfen; sie wurden auf 1,452 reducirt, was einem Wasserverluste von 7,6 p. C. gleich ist.

3) 1,555 Brechweinstein, auf gleiche Weise getrocknet, gaben 0,127 Wasser und 0,892 Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	15,64
Wasserstoff	0,90.

Man kann daher die Zusammensetzung des Brechweinsteines bei der gewöhnlichen Temperatur, bei 100° und 220° auf folgende Weise darstellen:

$C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, KO, H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur, nicht verwittert,

$C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, KO$ bei 100°,

$C_8H_4O_8, Sb_2O_3, KO$ bei 220°.

Die Vergleichung der durch diese 3 Formeln gegebenen Resultate und derjenigen, welche die directe Analyse gegeben hat, lassen keinen Zweifel über diesen Punct übrig.

Natron - Brechweinstein.

Um eine genaue Analyse dieses Salzes zu erhalten, muss man vermeiden, es im Augenblicke der Mischung der Berührung mit Luft auszusetzen, denn es nimmt leicht Feuchtigkeit auf.

1) 1,000 gaben 0,148 Wasser und 0,525 Kohlensäure.

2) 1,000 desgleichen gaben 0,145 Wasser und 0,525 Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	14,3	14,3
Wasserstoff	1,6	1,6.

Andrerseits fanden wir, dass die Substanz, in einem Luftstrome bei 220° getrocknet, 8,4 p. C. von ihrem Gewichte verlor.

Alle diese Resultate stimmen sehr genau mit der Formel $C_8H_8O_{10}, NaO, Sb_2O_3, H_2O$ überein, denn diese würde in der That liefern:

C_8	=	600,0	14,76
H_{10}	=	62,5	1,54
O_{11}	=	1100,0	
Sb_2O_3	=	1912,9	
..O	=	390,9	
		4066,3.	

..ak - Brechweinstein.

..li-Brechweinstein ähnliche Salz gab

Stickstoff bei 8° und 0,773 M.;
..nde.
.. 0,277 Wasser und 0,558 Kohlensäure.
..es nämlichen Salzes gaben 0,398 Wasser und
..hlensäure, oder:

	1)	2)
Kohlenstoff	15,2	15,2
Wasserstoff	3,0	2,9
Stickstoff	4,6.	

Die Formel des Kali-Brechweinsteines, diesem Salze angepasst, würde folgende geben: $C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, N_2H_8O, H_2O$. Diess ist:

C_8	=	600,0	15,00
H_{18}	=	112,5	2,80
O_{15}	=	1500,0	—
Sb_2	=	1612,9	—
N_2	=	177,0	4,41
		4002,4.	

Dieses Salz, der Einwirkung eines trocknen Luftstromes bei 108° ausgesetzt, verliert zugleich Wasser und Ammoniak.

Silber - Brechweinstein.

Unter den Doppelsalzen, welche dem Brechweinstein entsprechen und welche man mit seiner Hülfe darstellen kann, musste der Silber-Brechweinstein die Aufmerksamkeit zuerst fesseln, um so mehr, da die Analyse dieses Salzes, welche schon durch Walquist angestellt worden ist, Umstände darbot, welche ihm mit dem eigentlichen Brechweinstein gemein sind. In der That hatte Walquist geglaubt, dass dieses Salz 4,25 p.C. Wasser enthalte, während die directe Analyse uns zeigte, dass es wie

die wasserfreien Tartrate zusammengesetzt sei, woraus folgt, dass der von Walquist beobachtete Wasserverlust von den Elementen des Salzes selbst herrühre und man ihn dem gewöhnlichen Krystallisationswasser nicht zuschreiben könne.

2,000 Silber-Brechweinstein gaben 0,203 Wasser und 0,882 Kohlensäure. Diess sind:

Kohlenstoff	12,03
Wasserstoff	1,12.

Berechnet man es nach der Formel $C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, AgO$, so würde man ganz gleiche Resultate erhalten:

C_8	=	600,0	11,96
H_8	=	50,0	0,96
O_{10}	=	1000,0	29,93
AgO	=	1451,6	28,85
Sb_2O_3	=	1912,9	38,14
		5014,5	100,00.

Umstände, die man in der Folge dieser Arbeit leicht einsehen wird, haben uns darauf geführt, mit Sorgfalt die Veränderungen, welche dieses Salz durch verschiedene Bereitungsarten erleiden könnte, zu untersuchen.

1) 2,000 Silber-Brechweinstein, mit einer fast kochenden Lösung bereitet, gaben 0,190 Wasser und 0,900 Kohlensäure.

2) 1,500 des nämlichen Salzes gaben 0,111 Wasser und 0,669 Kohlensäure, oder:

	1)	2)
Kohlenstoff	12,27	12,16
Wasserstoff	1,05	1,06.

3) 1,500 Silber-Brechweinstein, kalt bereitet, gaben 0,151 Wasser und 0,667 Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	12,13
Wasserstoff	1,11.

Wir machten einen Versuch, um den Wasserverlust, welchen dieses Salz erleidet, direct zu bestimmen, und da es offenbar ist, dass die Temperatur bei der Bereitung nicht die Zusammensetzung des Productes ändert, so wandten wir das in der Wärme bereitete Salz an, ohne dass wir irgend ein Gewicht auf diese Wahl legten.

4,136 Brechweinstein, in der Wärme bereitet, wurden im Oelbade durch einen trocknen Luftstrom

bei 150° auf 3,959 reducirt, ohne kaum eine Aenderung in der Färbung zu erleiden,

bei 160° zu 3,954, wo das Salz eine röthlich-gelbe Färbung angenommen hatte.

Hieraus folgt, dass bei 150° der Verlust an Wasser 4,28 p.C. beträgt, was mit den Zahlen von Walquist übereinstimmt. Bei 160° erhebt er sich bis zu 4,40 p.C., was dem nach der vorhergehenden Formel berechneten Resultate entspricht, wenn man annimmt, dass Silber-Brechweinstein 2 At. Wasser bei 160° verliert. Nach dieser Hypothese würde man in der That einen Verlust von 4,48 p.C. erhalten.

Das Silbersalz, bei 160° getrocknet, lieferte uns ausserdem noch folgende Resultate:

1) 2,000 gaben 0,912 Kohlensäure, was 12,43 p.C. Kohlenstoff entspricht.

In den meisten Fällen hinterlässt der Silber-Brechweinstein nach seiner Verbrennung einen Rückstand, welcher ein wenig alkalisch ist, obgleich wir uns viel Mühe gegeben haben, ihn zu waschen. Wir haben diesen Umstand als die Folge einer Spur von gewöhnlichem Brechweinstein, welcher bei der Fällung von Silber-Brechweinstein mit niedergerissen worden sei, betrachtet, und er hat uns veranlasst, die Elemente des Silber-Brechweinsteines, welche sich genau bestimmen lassen, einer sorgfältigen Analyse zu unterwerfen.

2,584 der Substanz gaben 0,897 Chlorsilber. Diess wurde erhalten durch Auflösen des Silber-Brechweinsteines in Weinsteinsäure und durch Fällung vermittelst Salzsäure; der Niederschlag wurde decantirt und in demselben Gefässe gewogen. Diese Quantität entspricht 28,05 Silberoxyd, was die Voraussetzung der Anwesenheit von 2—3 p.C. gewöhnlichem Brechweinstein in dem analysirten Producte rechtfertigt.

Silber-Brechweinstein wurde durch Trocknen sehr genau in den Zustand gebracht, wo er durch die Formel

$$C_8H_4O_8, AgO, Sb_2O_3$$

dargestellt wird, wieder in absoluten Alkohol gebracht und durch einen Schwefelwasserstoffstrom zersetzt. Die filtrirte und im luftleeren Raume verdunstete Flüssigkeit hinterliess einen krystallisirten Rückstand.

0,394 dieser Substanz gaben 0,167 Wasser und 0,459 Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	31,8
Wasserstoff	4,3.

Die Weinsäure würde nach der Formel $C_8H_4O_8+4H_2O$ liefern:

Kohlenstoff	32,0
Wasserstoff	4,0.

Blei-Brechweinstein.

Blei-Brechweinstein, in der Kälte durch neutrales essigsaures Bleioxyd und Brechweinstein bereitet, wurde in freier Luft getrocknet, dann der Einwirkung eines trocknen Luftstromes bei einer Temperatur von 100—200° unterworfen, welche er ohne Zersetzung verträgt.

2,013 wurden reducirt auf 1,835 bei 100°, was einem Wasserverluste von 8,84 p.C. entspricht, auf 1,777 bei 200°, was also 11,7 p.C. Wasserverlust sind.

Der Gesammtverlust, der einzige, der mit Sorgfalt bei diesem Versuche beobachtet worden ist, lässt sich nur gut durch folgende Formel darstellen:

$$C_8H_4O_8, PbO, Sb_2O_3, 5\frac{1}{2}H_2O.$$

Diese würde in der That einen Verlust von 11,7 p.C. geben. Die Zusammensetzung dieses Salzes, wenn man es warm bereitet, entspricht vollkommen der, welche sich herausstellt, wenn das Salz in der Kälte bereitet und dann einem trocknen Luftstrome bei 100° ausgesetzt worden ist. Diess bezeugen folgende Versuche:

1) 2,000 Blei-Brechweinstein, in der Wärme dargestellt, gaben 0,195 Wasser und 0,887 Kohlensäure.

2) 1,500 desgleichen gaben 0,161 Wasser und 0,677 Kohlensäure, oder:

	1)	2)
Kohlenstoff	12,09	12,30
Wasserstoff	1,08	1,19.

Diess entspricht folgender Formel:

C_8	=	600,0	12,10
H_8	=	50,0	1,01
O_{10}	=	1000,0	
Sb_2O_3	=	1912,9	
PbO	=	1394,5	
		4957,4.	

In diesem Zustande entspricht daher dieses Salz genau dem wöhnlichen Brechweinstein, bei 100° getrocknet, und dem ibersalze, das kalt bereitet ist.

Wenn man diesen Brechweinstein, warm bereitet, zu trockn versucht, bemerkt man bald, dass er genau 2 At. Wasser rlieren kann, ohne sich in irgend einer Art zu zersetzen.

1) 7,283 wurden reducirt auf 5,025 bei 220°, was einem asserverluste von 4,82 p.C. entspricht.

2) 5,926 wurden reducirt auf 5,641 bei 230°, was einen asserverlust von 4,80 p.C. giebt.

Zu diesen Versuchen war ein in der Wärme bereiteter Bleiechweinstein angewandt, aber keiner höhern Temperatur als 0° ausgesetzt, um ihn nur in einen bestimmten Zustand zu ingen. Indessen entspricht der Verlust der Berechnung; diese ürde in der That einen Verlust von 4,9 p.C. verlangen, inm man einen Verlust von 2 At. Wasser in dem Salze C_8H_8 $_{10}$, Sb_2O_3, PbO annimmt, was auf die Formel des wasserfreien echweinsteines $C_8H_4O_8, Sb_2O_3, PbO$ führte.

Um diese Formel zu bestätigen, haben wir folgende Elentaranalysen angestellt:

1) 1,924 Blei-Brechweinstein bei 230° gaben 0,102 Wasr und 0,903 Kohlensäure.

2) 3,306 desgl., bei 230° getrocknet, gaben 0,174 Wasr und 1,545 Kohlensäure, entsprechend:

	1)	2)
Kohlenstoff	12,80	12,74
Wasserstoff	0,58	0,58.

Die Berechnung würde folgende Resultate liefern:

C_8	=	600,0	12,68
H_4	=	25,0	0,53
O_8	=	800,0	
Sb_2O_3	=	1912,9	
PbO	=	1394,5	
		4732,4.	

Baryt-Brechweinstein.

Die Abweichungen, welche wir in der Zusammensetzung es Baryt-Brechweinsteines beobachtet haben, werden ohne weifel auf die genauere Erforschung dieses Salzes führen.

Wir haben in der That zu erkennen geglaubt, dass dieses Salz ein Bruchtheilatom Wasser in sich schliesse, was noch zu einer Erhöhung des Atomgewichtes der Weinsäure führen würde. Um unsere Resultate deutlicher zu machen, werden wir sogleich die Zusammensetzung des wasserfreien Baryt-Brechweinsteines feststellen.

1) 2,422 Baryt-Brechweinstein, bis zu 250° in einem trocknen Luftstrome erhitzt, gaben 0,145 Wasser und 1,155 Kohlensäure, was nach p.C. folgenden Zahlen entspricht:

Kohlenstoff	13,19
Wasserstoff	0,66.

Man würde nach der Berechnung erhalten:

C_8	=	612	14,2
H_4	=	25	0,58
O_8	=	800	
Sb_2O_3	=	1912	
BaO	=	956	
		4305.	

Das Verhältniss des berechneten Kohlenstoffes ist zu gross, weil das Antimonoxyd, welches die völlige Zersetzung des kohlensauren Kali's bedingte, nur zur Hälfte den kohlensauren Baryt zersetzt, welchen der Baryt-Brechweinstein als Rückstand hinterlässt, wonach in der Analyse des Kalisalzes das Antimonoxyd mit dem Kali ein neutrales Salz bildet und in der des Barytsalzes ein saures Salz des Baryts entsteht. Nach dieser Annahme würde der durch die Analyse gelieferte Kohlenstoff sich bis zu 13,3 p.C. erheben. Setzt man zu dieser Mischung Antimonoxyd, so bekommt man die ganze Quantität Kohlensäure.

Da der Baryt-Brechweinstein die Form von krystallinischen Blättchen hat, so schien uns seine Analyse nach dem einfachen Trocknen an der freien Luft hinreichend genau zu werden.

1) 2,000 gaben 0,306 Wasser und 0,850 Kohlensäure.

2) 2,000 gaben 0,316 Wasser und 0,849 Kohlensäure, was folgenden Zahlen entspricht:

	1)	2)
Kohlenstoff	11,76	11,74
Wasserstoff	1,70	1,75.

Die Formel, zu der diese Analysen führen, musste uns ffallen, denn sie lässt sich ausdrücken durch:

$$C_8H_8O_{10}, BaO, Sb_2O_3, 2\frac{1}{2}H_2O.$$

Sie giebt in der That folgende Zahlen:

C_8	= 612	12,7 od. 11,9, wenn man den Baryt zur Hälfte mit Kohlensäure gesättigt denkt,	
H_{13}	= 81	1,68	
$O_{12,5}$	= 1250		
Sb_2O_3	= 1912		
BaO	= 956	19,87	
	4811.		

Die Existenz von einem Bruchtheile Wasser in diesem ılze ist ein so ungewöhnlicher Gegenstand, dass man ı nur mit der grössten Vorsicht annehmen kann. Wir haben ese Thatsachen zu begründen versucht, indem wir den Baryt m Gewichte nach bestimmten. Wir lösten daher einen Theil eses Salzes in Weinsäure auf, liessen einen Strom von Schwelwasserstoffgas, um das Antimon auszufällen, durch die Flüsgkeit gehen und fällten dann den Baryt durch Schwefelsäure.

3,272 Baryt-Brechweinstein, in freier Luft getrocknet, ıben 0,990 schwefelsauren Baryt, entsprechend 19,85 p.C. Baryt.

Also würde der Baryt die früher angenommene Formel beitigen.

Setzt man dieses Salz dem Einflusse der Wärme aus, so ocknet es nach und nach aus und verliert Quantitäten von asser, welche wir mit der grössten Sorgfalt bestimmten.

1) 4,298 Baryt-Brechweinstein wurden auf 3,945 bei 100° einem trocknen Luftstrome reducirt, diess ist gleich 8,21 C. Wasser.

Nimmt man an, dass dieses Salz

$$C_8H_4O_8, Sb_2O_3, BaO, 4\frac{1}{2}H_2O = 4811$$

ı diesem Falle zu

$$C_8H_4O_8, Sb_2O_3, BaO, H_2O = 4418$$

ird, so würde man einen Verlust von 8,17 p.C. Wasser eralten; der Versuch giebt 8,21 p.C. an.

2) 3,392 des nämlichen, an der Luft getrockneten Salzes urden auf 3,035 bei 250° reducirt, was einem Wasserveruste von 10,52 p.C. entspricht.

Nimmt man an, dass dieses Salz in dem letztern Falle

$$C_8H_4O_8, Sb_2O_3, BaO = 4306$$

geworden ist, so würden wir einen Wasserverlust von 10,49 p. C. erhalten; der Versuch gab 10,52, was nicht bedeutend abweicht.

Bevor wir ein absolutes Vertrauen diesem Resultate beilegen, erwarten wir, dass es durch andere Chemiker bestätigt wird, oder vielmehr, dass es in Salzen von weniger complicirter Zusammensetzung gefunden wird.

Gesetzt, dass die Weinsäure durch $C_8H_4O_8$ dargestellt wird, gesetzt, dass man sie in $C_2O_3, \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_4O_3}{C_2O_2}$ zerlegt, so werden wir diese Formel für jetzt als die der wahren Weinsäure betrachten.

Wohl verstanden, dass Nichts hindert, die Weinsäure auf eine andere Weise darzustellen, indem man sie als $C_2H_2O_4$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_{10}O_6}{C_2O_2}$ betrachtet und annimmt, dass in den weinsauren Salzen die Metalle an die Stelle des Wasserstoffes treten, auf folgende Weise:

$C_2KO_4, \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_8O_6}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2O_2}{K}}$ neutrales weinsaures Salz,

$C_2KO_4, \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_{10}O_6}{C_2O_2}$ Weinstein,

$C_2KO_4, \genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_4O_6}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2O_2}{Sb_2}}$ Brechweinstein etc.

Da es leicht ist, diese Umstellungen zu bewirken, so wollen wir uns hierbei nicht aufhalten und uns begnügen, eine Tabelle der verschiedenen weinsauren Verbindungen, welche analysirt worden sind, zu geben:

H_2O	$+ C_2O_3,$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_4H_4O_3}{C_2O_2}$	$+ H_2O$	wasserfreie Weinsäure von Frémy,
H_2O	—	—	$2H_2O$	Tartrelsäure,
H_2O	—	—	$3H_2O$	krystallisirte Weinsäure,
KO	—	—	$3H_2O$	Weinstein,
KO	—	—	$\left.\begin{matrix}KO\\2H_2O\end{matrix}\right\}$	neutrales weinsaures Salz,
NaO	—	—	$3H_2O + 2H_2O$	zweif.-weinsaures Natron,
NaO	—	—	$\left.\begin{matrix}NaO\\2H_2O\end{matrix}\right\} + 4H_2O$	neutrales weins. Natron,
N_2H_8O	—	—	$3H_2O + H_2O$	zweif.-weinsaur. Ammoniak,
N_2H_8O	—	—	$\left.\begin{matrix}N_2H_8O\\2H_2O\end{matrix}\right\}$	neutrales weinsaures Ammoniak,

KO	$+\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2O_3,C_4H_4O_3}{C_2O_2}$	$+$	$\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{N_2H_8O}{2H_2O}\right\}+H_2O$	weins. Kali-Ammoniak,
CaO	—	—	$\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{CaO}{2H_2O}\right\}+8H_2O$	neutraler weins. Kalk,
KO	—	—	$\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{NaO}{2H_2O}\right\}+7H_2O$	Seignettesalz,
CuO	—	—	$\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{CuO}{2H_2O}\right\}+6H_2O$	weinsaures Kupfer,
C_2H_6O	—	—	$3H_2O$	Methylenweinsäure,
C_2H_6O	—	—	$\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{KO}{2H_2O}\right\}$	methylenweinsaures Kali,
$C_4H_{10}O$	—	—	$\left.\genfrac{}{}{0pt}{}{KO}{2H_2O}\right\}$	ätherweinsaures Kali,
KO	—	—	$Sb_2O_3+2H_2O+H_2O$	Kali-Brechweinstein,
NaO	—	—	Sb_2O_3 — —	Natron-Brechweinstein,
N_2H_8O	—	—	$Sb_2O_3+2H_2O+H_2O$	Ammoniak-Brechweinstein,
AgO	—	—	$Sb_2O_3+2H_2O$ —	Silber-Brechweinstein,
PbO	—	—	$Sb_2O_3+2H_2O$ —	Blei-Brechweinstein,
KO	—	—	$B_2O_3+2H_2O$ —	Bor-Brechweinstein.

Unabhängig von diesen Verbindungen giebt es zwei, die Tartralsäure und den Baryt-Brechweinstein, in welchen man Bruchtheilatome Wasser annehmen muss.

Die Tartralsäure ist in der That:

$$C_8H_4O_8, 3\frac{1}{2}H_2O = C_{16}H_8O_{16}, 7H_2O,$$

und der Baryt-Brechweinstein:

$$C_8H_4O_8, BaO, Sb_2O_3, 4\frac{1}{2}H_2O = C_{16}H_8O_{16}, 2BaO, 2Sb_2O_3, 9H_2O.$$

Bevor man aber annimmt, dass die Weinsäure durch

$$C_{16}H_8O_{16}$$

darf dargestellt werden, muss erst die Existenz dieser Bruchtheilatome Wasser in diesen Verbindungen ausser Zweifel gestellt werden. Vielleicht muss man sie in beiden Fällen als Zufälligkeiten in dem Versuche betrachten, vielleicht aber muss man sie bei diesen Thatsachen als ein Zeichen ansehen, dass die chemischen Formeln bis jetzt für zu einfach betrachtet worden sind.

In jedem Falle fehlt ein sehr aufmerksames Studium der verschiedenen organischen Salze, mit Berücksichtigung des Wassergehaltes, welchen sie einschliessen, der Wissenschaft, und wer sich dieser Arbeit widmen wollte, könnte, wenn er eine grosse Genauigkeit anwenden wollte, eine reiche Ernte von Entdeckungen sich versprechen. Alles lässt glauben, dass man

auf diesem Wege viel weiter, als es bis jetzt geschehen ist, in der Kenntniss der Constitution der Körper vorrücken wird, welche unsere Formeln bei ihrer gesuchten Einfachheit richtig darzustellen vielleicht noch weit entfernt sind.

Indem Melsens die Weinsäure als Oxalessigsäure betrachtete, wurde er zu einigen Versuchen veranlasst, welche ihn zu der Entdeckung der Essigschwefelsäure führten. Hier sind die Erfolge der Versuche, welche er zu diesem Zwecke in dem Laboratorio von Dumas angestellt hat.

Man erhält essigschwefelsauren Baryt und Blei, wenn man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einen Ballon, welcher krystallisirbare Essigsäure enthält, leitet und das Product durch eine kohlensaure Basis sättigt. Das Sulfat schlägt sich nieder und man verschafft sich eine Auflösung von essigschwefelsaurem Salze, welches man krystallisirt erhalten kann. Es entwickelt sich fast gar kein Gas während der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die Essigsäure. Die Mischung und die Reaction gehen ganz ruhig vor sich.

Die Analysen von Melsens führen auf folgende Formeln:

Für das wasserhaltige Barytsalz.

		Ber.		Versuch.
C_4	=	306,08	8,08	8,07
H_{10}	=	62,40	1,64	1,61
S_2	=	402,32	10,63	10,48
2BaO	=	1913,76	50,56	50,67
O_{11}	=	1100,00	29,09	29,17
		3784,56	100,00	100,00.

Wasserverlust.

		Ber.		Versuche. 1)	2)	3)
C_4	=	306,08				
H_4	=	24,96				
S_2	=	402,32				
2BaO	=	1913,76				
O_8	=	800,00				
$3H_2O$	=	337,44	= 8,91	8,45	8,62	8,68
		3784,56.				

Barytsalz, bei einer Temperatur von 250° C. getrocknet.

		Ber.		Versuche.		
C_4	=	306,08	8,85	8,56	8,45	8,39
H_4	=	24,96	0,72	0,84	0,76	0,82
S_2	=	402,32	11,64	—	12,36	12,22
$2BaO$	=	1913,76	55,36	—	55,67	55,62
O_8	=	800,00	23,43	—	—	—
		3447,12	100,00.			

Essigschwefelsaures Bleioxyd.

C_4	=	306,08	6,73	6,57
H_8	=	49,92	1,10	1,27
S_2	=	402,32	—	61,26
$2PbO$	=	2789,00	61,34	—
O_{10}	=	1000,00	—	—
		4547,32.		

Die vorhergehenden Analysen zeigen, dass die Essigschwe-säure durch 1 Aeq. Essigsäure dargestellt wird, in der H_2 rch SO_2 ersetzt wird und welche ausserdem 1 Aeq. Schwe-säure enthält. Diese beiden Säuren stellen daher eine ge-rte Säure dar, welche 2 At. Basis sättigt, um ein neutrales lz zu bilden. Ordnet man die Formeln nach diesen Ansich-, so hat man:

Neutralen krystallisirten essigschwefelsauren Baryt:

$$C_4\overset{}{\underset{SO_2}{H_4}}O_3, SO_3 + 2BaO + H_6O_3\,;$$

neutralen wasserfreien essigschwefelsauren Baryt:

$$C_4\underset{SO_2}{H_4}O_3, SO_3 + 2BaO.$$

Das essigschwefelsaure Silber enthält dagegen:

$$C_4\underset{SO_2}{H_4}O_3, SO_3, 2AgO.$$

Die Essigschwefelsäure würde sein:

$$C_4\underset{SO_2}{H_4}O_3, SO_3 + 5H_2O.$$

Diese Formel des Hydrats der Essigschwefelsäure zeigt, ss diese Säure nicht auf Art der einbasischen Säuren in eine rmel gebracht werden kann, denn sie würde im Hydratzu-

stande $2\frac{1}{2}$ At. Wasser enthalten. Während jedoch die Weinsäure unter dem Einflusse des Kali's sich in Oxal- und Essigsäure mit grosser Leichtigkeit umsetzt, so verwandelt sich die Essigschwefelsäure unter den nämlichen Umständen nicht in Schwefelsäure und Essigsäure.

Bemerken wir überdiess, dass, während in der Weinsäure 2 Molecüle Wasser innig gebunden sind, welche unter dem Einflusse der Basen nicht verschwinden, die Essigschwefelsäure im Gegentheile leicht ihr ganzes Wasser verliert, mit Ausnahme der beiden Molecüle, welche den beiden Molecülen der Basis des essigschwefelsauren Silbers entsprechen.

So würde man bei dem Vergleiche der beiden Formeln finden:

$$C_2O_3,KO + \left.\begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} KO \\ 2H_2O, \end{matrix}$$

$$SO_3,KO + \left.\begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} KO.$$

Das zweite Molecül der Säure würde im erstern Falle dreibasisch sein, während es im zweiten Falle stets einbasisch bleibt.

Es ist nicht nöthig, darauf aufmerksam zu machen, wie sehr die Existenz einer Essigschwefelsäure die schon so ausgezeichneten Analogien, durch welche die Benzoë- und Essigsäure verbunden sind, unterstützt. Es ist offenbar, dass die Essigschwefelsäure und Benzoëschwefelsäure Körper sind, welche derselben Reihe angehören.

L.

Ueber die Umwandlung der Benzoësäure in Hippursäure im thierischen Organismus).*

Von

GARROD.

(Philosophical Magazine and Journal of Science, third Series. June 1842.)

Dr. Alex. Ure hat angegeben, dass nach dem Genusse von Benzoësäure oder einem ihrer Salze Hippursäure in dem Körper gebildet und von den Nieren als ein lösliches Hippurat

---

*) Vgl. dies. Journ. XXVI. 491.

ausgeschieden wird und dass dieses hippursaure Salz durch die Verbindung von Benzoësäure mit Harnsäure gebildet werde. Er bemerkt ferner, dass keine Spur von Harnsäure oder ihren Salzen nach dem Genusse von Benzoësäure im Urin gefunden werden kann.

Ich habe mehrmals Dr. Ure's Versuche wiederholt, indem ich von 1 Scrupel bis zu ½ Drachme Benzoësäure auf einmal einnahm, und habe stets eine bedeutende Menge Krystalle von Hippursäure erhalten, von 15—29 Gran steigend, welche nach 3—4 Stunden durch Zusatz von Salzsäure anschossen. Diese Krystalle besassen alle Eigenschaften der Hippursäure, die Krystallform, die geringe Löslichkeit in kaltem Wasser und Aether, die leichte Löslichkeit in Alkohol, die Entwickelung von Stickstoff und auch den Geruch nach Tonkabohnen, wenn sie bis zur Zersetzung erhitzt wird, und meine Versuche bestätigen daher in so weit Dr. Ure's Hauptversuch. Er erwähnt auch eine andere Prüfung auf Hippursäure, dass nämlich, wenn sie mit verdünnter Salpetersäure zur Trockne abgedampft und Ammoniak hinzugefügt wird, eine schöne Purpurfarbe entstehe. Diess ist blos mit aus Urin erhaltenen Krystallen der Fall, aber keine Eigenschaft der reinen Hippursäure. Die Ursache davon soll sogleich gezeigt werden.

Dr. Ure behauptet, dass keine Spur von Harnsäure im Urin gefunden werden kann; aber bei der Untersuchung war ich stets im Stande, durch Hinzusetzung von wenig Salpetersäure, sorgfältige Abdampfung und Halten der Schale über Ammoniak eine deutliche Spur von Harnsäure aus 1 oder 2 Tropfen Urin zu erhalten, wobei eine deutliche Spur von Murexid gebildet wurde; so auch, wenn das Schälchen, in welchem Krystalle von Hippursäure enthalten sind, genau geprüft wird, findet man sehr kleine Körnchen auf dem Boden, welche Krystalle von Harnsäure sind; ferner bei Betrachtung der Hippursäurekrystalle unter dem Mikroskope findet man eine grosse Anzahl ihnen anhängender Harnsäurekrystalle, und diess ist die Ursache von der Entstehung der besprochenen Purpurfarbe, welche er als ein Zeichen der Hippursäure angegeben hat. Werden die Krystalle in Alkohol gelöst, so bleibt die Harnsäure ungelöst, und die aus der alkoholischen Auflösung krystallisirende Hippursäure giebt nicht mehr die purpurne Färbung.

Bei Sammlung der Harnsäure aus einer, gleichen Menge Urin, welcher bei derselben Nahrung in mehreren Tagen gebildet war, wovon die eine gegen 27 Gran, die andere keine Hippursäure enthielt, erhielt ich folgende Resultate:

Aus $4\frac{1}{2}$ Unzen Urin, wenn keine Benzoësäure genossen wurde, 1,07 Gran Harnsäure; aus $4\frac{1}{2}$ Unzen Urin, nachdem 30 Gran Benzoësäure eingenommen worden waren, 0,96 Gran Harnsäure; Differenz zu Gunsten des ersten 0,11 Gran.

Beim zweiten Experimente konnte auch ein kleiner Verlust durch das dabei nöthige sorgfältigere Auswaschen der Krystalle entstanden sein. Wenn wir nun annehmen, dass Harnsäure zersetzt wird, um die Elemente zu liefern, welche zur Bildung der Hippursäure zur Benzoësäure hinzugefügt werden müssen, so finden wir, dass jedes Aequivalent von Benzoësäure die Hinzufügung von $C_4H_{12}O_4N_2$ erfordert. Um den Stickstoff zu erhalten, würden 4 At. Benzoësäure 1 At. Harnsäure, oder $\frac{1}{2}$ Drachme Benzoësäure etwas mehr als 10 Gr. Harnsäure erfordern. Nun enthielt die Menge Urin im Experiment ohne Benzoësäure nur 1,07 Gr. Harnsäure, und doch war die Menge nicht wesentlich verringert, wenn 28 Gran Hippursäure im Urin gefunden wurden. Es kann daher nicht sein, dass Hippursäure von der Harnsäure gebildet wird.

Wenn wir den Gegenstand theoretisch untersuchen, so scheint es nicht wahrscheinlich, dass ein Körper wie Benzoësäure, der so schwache Verwandtschaft besitzt und, wenn er genossen, keine fühlbare Wirkung auf den Körper hervorbringt, sollte im Stande sein, eine so beständige Verbindung wie Harnsäure zu zerlegen und der letztern die nöthigen Elemente zu ihrer Umwandlung in Hippursäure zu entziehen. Aber da Hippursäure im Urin wirklich gebildet wird, woher erhält sie die Bestandtheile?

Die Menge des Harnstoffes fand sich in mehreren Versuchen vermindert; konnte diess die Ursache sein? Wir können keine rationelle Formel für die Erklärung der Umwandlung finden, wenn wir annehmen, dass sie vom Harnstoffe allein herrühre. Wir können allerdings die geforderten Elemente auswählen, aber im letzten Falle müssten wir eine Verbindung im Organismus zurücklassen, welche nicht in die bekannten Verbindungen als Ammoniak, Wasser, Kohlensäure u. s. w. zerlegt wer-

den kann, während wir von der schnellen Umwandlung der Benzoësäure in Hippursäure erwarten sollten, dass der Wechsel leicht stattfinden könnte, ohne dass die Wirkung einiger ungewöhnlichen Affinitäten in's Spiel gebracht würde. Ich meine, dass es der milchsaure Harnstoff anstatt der reine sein könnte, welcher aufgenommen wird, und bei Vergleichung der Formeln für Hippursäure, Benzoësäure und den milchsauren Harnstoff scheint es, dass 1 Aeq. milchsaurer Harnstoff weniger 3 Aeq. Wasser genau die erforderlichen Elemente für die Umwandlung von 2 Aeq. Benzoësäure in 2 Aeq. Hippursäure gebe. 2 Aeq. Benzoësäure + 1 Aeq. milchsaurer Harnstoff = 2 Aeq. Hippursäure + 3 Aeq. Wasser.

Hippursäure (wasserfrei)	$C_{18}H_{16}O_5N_2$
Benzoësäure (desgl.)	$C_{14}H_{10}O_3$
Differenz	$C_4\ H_6\ O_2N_2$
doppelte Differenz	$C_8\ H_{12}O_4N_4$
Milchsäure	$C_6\ H_{10}O_5$
Harnstoff	$C_2\ H_8\ O_2N_4$
milchsaurer Harnstoff	$C_8\ H_{18}O_7N_4$
milchs. Harnstoff—$3H_2O$ =	$C_8\ H_{12}O_4N_4$.

Nun ist der Harnstoff von den Herren Cap und Henry im menschlichen Urin als milchsaures Salz gefunden worden, und die Trennung der Elemente des Wassers ist ein Wechsel, von welchem erwartet werden kann, dass er unter solchen Umständen stattfinde. Dass Benzoësäure gänzlich den milchsauren Harnstoff aufnimmt und Wasser ausstösst, ist gewiss eine grössere Wahrscheinlichkeit als die Zersetzung einer so beständigen Verbindung wie Harnsäure.

Bei der Prüfung auf die Menge des milchsauren Harnstoffes nach der Methode von Cap und Henry fand ich, dass, obgleich ich ihn nicht in Krystallen erhalten konnte, doch die Menge im sirupartigen Zustande bedeutend vermindert war nach dem Einnehmen von Benzoësäure, und dasselbe zeigte sich bei Bildung von salpetersaurem Harnstoff. Ich erhielt 14 Gran weniger Harnstoff aus $4^1/_2$ Unzen Urin, wenn Benzoësäure eingenommen worden war. Bei einem andern Experimente erhielt ich 17 Gran weniger, wenn 30 Gran Benzoësäure genossen worden waren; diess ist ein grösserer Verlust, als zur Bildung

der Hippursäure zugerechnet werden kann, aber diess kann dem Urin, der ein nahe so hohes spec. Gewicht in diesem Falle hat, als wenn Benzoësäure genossen wurde, vermöge eines zufälligen Umstandes zugeschrieben werden. 30 Gran Benzoësäure, eingenommen, vergrösserten das spec. Gewicht des Urins von 4 zu 6 Tausendtheilen.

Aus diesen Resultaten gehen 2 Fragen hervor: 1) Kann nicht Hippursäure künstlich ausserhalb des Körpers gebildet werden? 2) Wenn hinreichende Benzoësäure eingenommen würde zu einer Zeit, wo im Urin der wenigste Harnstoff enthalten wäre, sollte die Benzoësäure nicht aufhören, gänzlich in Hippursäure überzugehen, und ein Theil davon dann im Urin unverändert erscheinen?

LI.

Ueber die Zusammensetzung des Paraffins.

Von

LEWY aus Copenhagen.

(Ann. de chim. et de phys. Juillet 1842.)

Das Paraffin ist schon mehreren Untersuchungen von verschiedenen Chemikern unterworfen worden; nach den Analysen von Jules Gay-Lussac würde seine Zusammensetzung dieselbe wie die des ölbildenden Gases sein. Was sein chemisches Aequivalent anbelangt, so hat dieses bis jetzt noch nicht bestimmt werden können, da dieser Stoff keine Verbindungen eingeht. Die durch Dumas und Stas herbeigeführte Aenderung des Kohlenstoffatoms und die neueren Verbesserungen in der organischen Analyse bewogen mich, diesen Stoff von Neuem zu untersuchen. Da man naturgemäss annehmen kann, dass das Paraffin ein sehr hohes Atomgewicht habe, so sieht man, dass bei dem Mangel einer andern Controle die grösste Genauigkeit in der Elementaranalyse nöthig ist, um zu entscheiden, ob das Paraffin mit dem ölbildenden Gase, dem Bicarbür von Faraday etc. isomer ist.

Alle Analysen, welche ich mittheilen will, sind im Laboratorio von Dumas gefertigt; ich verdanke seiner Gefälligkeit die verschiedenen Proben des zur Analyse angewandten

Paraffins. Einige dieser Proben waren von Malaguti bereitet, zum Theil aus einem bituminösen Schiefer von Autun, zum Theil aus Wachs verschiedenen Ursprunges. Ich habe selbst einige Proben rohen Paraffins der Reinigung unterworfen, indem ich es wiederholt mit Alkohol und Aether behandelte, hierauf die Producte destillirte und sie einer neuen Krystallisation in ätherhaltigem Alkohol unterwarf.

Das so erhaltene Paraffin ist von einer vollkommenen Weisse und besteht aus perlmutterartigen Schuppen. Seine Dichtigkeit wurde zu 0,89 gefunden, es schmilzt bei 46,8°, kann ohne Veränderung destillirt werden und sein Siedepunct scheint zwischen 370 und 380° zu liegen.

Folgendes sind die Resultate der Analysen:

1) 0,862 Paraffin aus Schiefer:
    1,151 Wasser H = 14,80
    2,694 Kohlensäure C = 85,22.

2) 0,884 der nämlichen Substanz:
    1,176 Wasser H = 14,76
    2,754 Kohlensäure C = 84,95.

3) 0,760 Paraffin aus Bienenwachs:
    1,021 Wasser H = 14,91
    2,362 Kohlensäure C = 84,75.

4) 0,804 Paraffin aus Caraubawachs:
    1,085 Wasser H = 14,97
    2,517 Kohlensäure C = 85,37.

5) 0,978 von der nämlichen Substanz:
    1,312 Wasser H = 14,89
    3,052 Kohlensäure C = 85,10.

6) 0,998 Paraffin aus Bienenwachs:
    1,331 Wasser H = 14,80
    3,109 Kohlensäure C = 85,00.

7) 1,007 der nämlichen Substanz:
    1,352 Wasser H = 14,90
    3,139 Kohlensäure C = 85,00.

8) 1,015 der nämlichen Substanz:
    1,367 Wasser H = 14,94
    3,160 Kohlensäure C = 84,89.

Das Mittel dieser acht Analysen ist:

$$\begin{array}{r} C = 85{,}03 \\ H = 14{,}87 \\ \hline 99{,}90, \end{array}$$

eine Zusammensetzung, welche nicht mit der des ölbildenden Gases übereinstimmt.

Die einfachste Formel, welche sich aus diesen Zahlen ableiten lässt, ist: $C_{10}H_{42}$, welche

$$\begin{array}{r} C = 85{,}10 \\ H = 14{,}89 \end{array}$$

giebt.

In der Absicht, die Condensation der Elemente und das Aequivalent des Paraffins kennen zu lernen, habe ich seine Dichtigkeit im Zustande der Dampfform zu bestimmen versucht.

Diese Operation erfordert grosse Vorsicht, denn das Paraffin fängt schon bei einer Temperatur an sich zu zersetzen, welche nicht viel seinen Siedepunct übersteigt. Es ist schwer, in dem Ballon nicht einige Cubikcentimeter Kohlenwasserstoffgas zu finden, von denen man eine eudiometrische Analyse machen muss, damit man mit möglichster Annäherung die Dichtigkeit nach den gegebenen Resultaten des Versuches berechnen kann. Nichtsdestoweniger bleibt das Paraffin, wenn man mit Sorgfalt operirt hat, weiss in dem Ballon zurück, und die Analyse zeigt keine Veränderung der Substanz an. Die Resultate von drei Versuchen stimmen nicht hinlänglich überein, um mit Sicherheit das wahre Aequivalent des Paraffins festzustellen. Die Zahlen schwanken zwischen 10 und 11,8. So viel kann man behaupten, dass das Molecül des Paraffins wenigstens 20 Aequivalente Kohlenstoff enthalten muss.

Die Berechnung würde, indem man von $C_{20}H_{84}$ ausgeht, folgende Zahlen geben:

$$\begin{array}{lr} \text{20 Vol. Kohlenstoffdampf} = & 33{,}728 \\ \text{84 — Wasserstoff} = & 5{,}779 \\ \hline & 39{,}507 \end{array}$$

$$\frac{39{,}507}{4} = 9{,}879.$$

Wenn man die Formel $C_{24}H_{100}$ annimmt, würde man haben:

$$\begin{array}{lr} \text{20 Vol. Kohlenstoffdampf} = & 40{,}32 \\ \text{100 — Wasserstoff} = & 6{,}88 \\ \hline & 47{,}20 \end{array}$$

$$\frac{47{,}20}{4} = 11{,}8.$$

Diese Formel giebt:

C_{24}	= 3600	85,20
H_{100}	= 625	14,78
	4225	99,98,

Zahlen, welche vollkommen mit den Versuchen übereinstimmen.

Es ist klar, dass die Formel des Paraffins durch Methoden, welche dem Irrthume weniger ausgesetzt sind, bestätigt werden muss.

Ich habe mehrere Versuche gemacht, um aus dem Paraffin durch Einwirkung verschiedener Reagentien neue Producte zu erhalten. Das Chlor hat eine entschiedene Einwirkung und kann in günstigen Umständen einen krystallisirbaren Körper, der viel Chlor enthält, geben.

Das Studium der von dem Paraffin abgeleiteten Producte, eben so einige Untersuchungen über das Wachs in seiner Beziehung zu dem Paraffin selbst, wird ohne Zweifel neue Thatsachen zur Bestimmung des Aequivalents vom Paraffin geben. Diess wird der Gegenstand einer Arbeit sein, von welcher diese Notiz die ersten Resultate enthält.

LII.

Ueber eine neue Verbindung von Chlor und Sauerstoff.

Von

MILLON.

(Compt. rend. Sept. 1842. p. 584.)

In einem frühern Berichte habe ich gezeigt, dass die Verbindung von Sauerstoff und Chlor, welche man gemeiniglich *deutoxyde de chlore* nannte und welche die Formel Cl_2O_4 hat, eine complexe Säure ist, die keine Salze zu bilden vermag und die in Berührung mit den alkalischen Basen sich in ein chlorsaures und in ein chlorigsaures Salz umsetzt. Ich hatte diese Scheidung bei der Einwirkung von Cl_2O_4 auf Kali bemerkt und die Natur derselben durch Analyse der Silberverbindung Cl_2O_3, AgO festgestellt, welche letztere leicht durch

die gegenseitige Zersetzung von chlorigsaurem Kali und salpetersaurem Silber erhalten wird.

Diese ersten Thatsachen machten die Existenz einer neuen Verbindung von Chlor und Sauerstoff, deren Formel Cl_2O_3 wäre, sehr wahrscheinlich. Ich bin glücklich genug gewesen, diese letzte Verbindung wirklich zu isoliren und verschiedene einfache Methoden aufzufinden, welche die Bereitung in grösserer Menge gestatten, und, wie es so oft bei den chemischen Untersuchungen geschieht, war die neue Verbindung kaum von mir bestimmt worden, als ich schon fand, dass sie sich in sehr zahlreichen und sehr verschiedenen Fällen bilde.

Die neue Verbindung, welche man chlorige Säure (*acide chloreux*) nennen muss, da sie sich bildet, so oft man die Chlorsäure desoxydirt, ist die allerbeständigste Chlorverbindung, mag auch irgend ein Desoxydationsmittel zugegen sein, wenn man sich innerhalb derjenigen Temperaturgrenzen hält, über die hinaus diese Säure und ihre Verbindungen zerstört werden.

So widersteht die chlorige Säure der reducirenden Einwirkung fast aller organischen Körper, fast aller Metalle, und ist ein Product der Erhitzung von überchlorsaurem Kali, welches sich zuerst in Chlorit, dann erst in Chlorür verwandelt.

Ich beschränke mich in dieser kurzen Notiz darauf, zwei Arten der Bereitung anzugeben, von welchen, je nach den Umständen, jede ihre Vorzüge hat.

Man gewinnt die chlorige Säure, wenn man einen Ballon von 3 bis 400 Cubikcentimeter Inhalt fast bis an den Hals mit einem Gemenge von Weinsteinsäure, chlorsaurem Kali, käuflicher Salpetersäure von 1,327 spec. Gew. und Wasser in folgenden Verhältnissen füllt:

Weinsteinsäure	1
chlors. Kali	4
Salpetersäure	6
Wasser	8.

Man bringt zuerst die Weinsteinsäure und das chlorsaure Kali gröblich gemengt und unpulverisirt hinein und giesst dann die vorher mit dem Wasser vermengte Salpetersäure hinein. Darnach befestigt man den andern Theil des Apparates daran, und das Gas, über Chlorcalcium getrocknet, streicht in trocknes

Fläschen, oder geht in einen Woulf'schen Apparat, um sich in Wasser aufzulösen.

Die Reaction geht von selbst vor sich, wenn man einige Augenblicke wartet (bei 25°), aber man kann sie ohne Furcht beginnen, wenn man eine einzige brennende Kohle unter den Entwickelungsballon stellt. In der Folge erhitzt man so, dass man +45° bis +50° nicht überschreitet.

Die Operation ist beendigt, wenn das Gemenge sich entfärbt; bei dieser Reaction ist die chlorige Säure mit Kohlensäure vermengt.

Die chlorige Säure ist ein Gas von grünlich-gelber Farbe, dessen Geruch die Kehle und die Lungen heftig reizt und mit dem der Unterchlorsäure (*acide hypochlorique*) verwechselt werden kann. Die Säure entfärbt Lakmuspapier und Indigolösung in Schwefelsäure. Sie wird in der Kälte tropfbar und bildet eine rothe, weniger als Unterchlorsäure dunkel gefärbte Flüssigkeit, bedarf auch einer stärkern Abkühlung als jene. Bei +57 Grad zersetzt sie sich mit einer leichten Detonation.

Ihre Auflösung hat einen brennenden Geschmack, ist grün, wenn das Gas in geringer Menge darin enthalten ist, dagegen sehr dunkel goldgelb, wenn das Wasser 5 bis 6mal sein Volumen von dem Gase aufgelöst hat, was zugleich die Grenze der Auflöslichkeit zu sein scheint. Bei +20° färbt diese Auflösung schon nach einigen Minuten die Haut gelb.

Eine einzige Gasblase reicht hin, um 1 Litre Wasser zu färben. Diese färbende Kraft kann man nur mit der von löslichen Chromsalzen vergleichen.

Es war nicht möglich, dieses Gas mit dem Kugelapparat zu analysiren, den Herr Gay-Lussac so glücklich zur Analyse der Unterchlorsäure Cl_2O_4 angewandt hat. In diesem Apparate setzt sich die chlorige Säure in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure um, und letztere endlich widersteht der Hitze einer auf die Länge von 20 Centimetern bis zum Rothglühen erhitzten Glasröhre.

Aber die Bestimmung der Elemente lässt sich leicht mit Hülfe einer kleinen, mit metallischem Kupfer angefüllten Glasröhre machen. Das gut getrocknete Gas trifft auf das Metall, das in einer Ausdehnung von 7 bis 8 Centimetern erhitzt sein muss; würde man nur an einer Stelle erhitzen, so würde die Ueberchlorsäure der Zersetzung theilweise entgehen.

Das Mittel aus 3 Analysen gab mir 60,15 Procent Chlor, was zu der Formel Cl_2O_3 führt. Die Rechnung liefert 59,65 Procent Chlor.

Diese Formel findet sich bestätigt, 1) durch die Analyse der chlorigsauren Salze, welche zur allgemeinen Formel folgende haben: Cl_2O_3, MO; 2) durch die Dichtigkeit des Gases. Die Versuche ergaben 2,646 und die Rechnung giebt 2,733, was auf eine Condensation der 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff zu 3 Vol. der Säure hindeutet.

Unabhängig von den Umsetzungen der gasförmigen und der aufgelösten chlorigen Säure, bei denen man diese Verbindung äusserst empfindlich gegen das Licht findet, bemerkt man auch noch bei der Berührung mit feuchter atmosphärischer Luft folgende Erscheinung.

Wenn man einen Ballon von 8 bis 10 Litern Inhalt nimmt, etwas Wasser hineingiesst und so umschüttelt, dass sich die innere Luft mit Feuchtigkeit sättigt, und wenn man dann einige Tropfen von der wässrigen Auflösung der chlorigen Säure hinzuthut, die höchstens ihr eigenes Volumen an Gas aufgelöst enthält, so sieht man fast augenblicklich von dem Boden des Ballons weisse, sehr dichte Dämpfe aufsteigen, die sich langsam erheben, bald das ganze Innere anfüllen und endlich gar heraussteigen.

Man erhält so mit Hülfe einiger Gasblasen in einem verhältnissmässig ungeheuren Raume das Schauspiel eines dicken Nebels, und doch ist das Gas, wenn es hineinkommt, schon mit Flüssigkeit gesättigt.

Diese Erscheinung dauert ungefähr eine halbe Stunde und geht in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Kohlensäure oder Sauerstoff so gut vor sich als in atmosphärischer Luft.

Die chlorige Säure in ihrem gasförmigen Zustande charakterisirt sich mit Rücksicht auf die Metalle durch eine bemerkenswerthe Indifferenz. Selbst Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Zink und Eisen bleiben als feine Feilspäne in einer Atmosphäre dieses Gases ohne die geringste Aenderung. Nur das Quecksilber bildet eine Ausnahme, es absorbirt das Gas bei gewöhnlicher Temperatur, ohne einen Rückstand zu lassen.

Die chlorige Säure in wässeriger Lösung giebt sehr von

einander abweichende Resultate. So liefert das Quecksilber Oxydchlorüre, das Kupfer ein Gemenge von Chlorür und chlorsaurem Kupferoxyd, das Zink und Blei geben Chlorüre und chlorsaure Salze. Antimon greift dieselbe nicht an, wie lange auch immer die Berührung stattfinde. In dieser Beziehung steht es dem Gold und der Platina zur Seite und hinter mehreren Metallen, die es sonst beständig durch seine Verwandtschaft übertrifft.

Die Oxyde zeigen gleichfalls viele Eigenthümlichkeiten, und ohne von den Oxyden zu reden, die den unteren Classen angehören, so verbinden sich selbst die alkalischen und erdigen Oxyde nur nach langem Widerstande mit dieser Säure. Kalkhydrat ist ohne Einwirkung auf dieses Gas, und selbst Kali in Auflösung bleibt, wenn es mit der gleichfalls aufgelösten Säure vermengt wird, länger als 20 Minuten, ohne ein Chlorit zu liefern; auch das Umrühren der beiden Auflösungen ist nutzlos.

Kali, Natron und Baryt bilden saure chlorigsaure Salze, welche stark roth gefärbt sind, die man aber nicht im krystallinischen Zustande erhalten kann. Einige neutrale chlorigsaure Salze, welche in Auflösungen existiren, zersetzen sich, wenn die Flüssigkeit concentrirt wird. Einige, wie die des Mangans, des Eisens und Quecksilbers, scheinen unter gewöhnlichen Umständen nicht zu existiren, aber die chlorigsauren Salze von Blei, Silber, Baryt und Strontianerde krystallisiren gut und sind leicht zu analysiren. Alle diese chlorigsauren Salze zeigen ausser den allgemeinen Eigenschaften, die man schon im voraus übersieht und welche in ihrer Zersetzung und Entzündung bestehen, einen empfindlichen Charakter. Wenn man sie mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so entwickeln sie ein gelbes, stark färbendes und stark riechendes Gas, das nicht Anderes ist als die chlorige Säure selbst.

Dieses Gas unterscheidet sich vom Chlor darin, dass seine entfärbende Kraft durch eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure nicht zerstört wird. Sie fährt fort, auf schwefelsaure Indigolösung einzuwirken, wie gross auch der Zusatz von arseniger Säure sein mag. Dieses Gas unterscheidet sich auch von der Unterchlorsäure dadurch, dass es mit Kali kein chlorsaures Kali liefert und aus seiner Auflö-

sung in Wasser durch einen Strom von Kohlensäure so verdrängt werden kann, dass keine Spur von chloriger Säure zurückbleibt.

LIII.
Ueber die Tension der concentrirten Schwefelsäure in getrockneter Luft.

Von

Dr. A. VOGEL jun. in München.

(Vorgetragen in der Sitzung der mathemat. physikal. Classe der K. Academie der Wissenschaften.)

Faraday hat gezeigt, dass Quecksilber stets eine Schicht von Quecksilberdämpfen über sich stehen hat, auch bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch Goldblätter amalgamirt werden. Der Kochpunct des Quecksilbers ist +360°C., die Schwefelsäure kocht aber schon bei +326°C., also bei einer niedrigern Temperatur als Quecksilber. Es war daher kaum zu bezweifeln, dass die Schwefelsäure eine Tension, wenn auch eine noch so geringe, haben müsse. Dass die Tension der Schwefelsäure bisher nicht beachtet wurde, rührt nur von dem Umstande her, dass concentrirte Schwefelsäure aus der Luft Wasser anzieht, sich verdünnt und mithin keine Tensions-Erscheinungen zeigen kann. Anders verhält sich dagegen die Schwefelsäure in trockner Luft.

Die Frage über die Tension der Schwefelsäure ist in neuerer Zeit von Berzelius angeregt und wichtig geworden, indem derselbe bei Beurtheilung der von Dumas und Stas mitgetheilten Versuche über die Bestimmung des Atomgewichtes der Kohle durch Verbrennung reiner Kohle Bedenken darüber äussert, dass das zur Verbrennung verwandte Sauerstoffgas, nachdem es vorher durch kaustisches Kali getrocknet war, noch über concentrirte Schwefelsäure geleitet werde.

Die hierher bezügliche Stelle*) aus Berzelius's Jahresbericht lautet wie folgt: „— Wenn das Gas (nämlich das zur

*) S. Berzel. Jahresber. 21. Jahrg. 2. Hft. S. 69.

Verbrennung der Kohle verwandte Sauerstoffgas) auf die bei Dumas's und Stas's Versuchen angegebene Weise durch Schwefelsäure geleitet wird, so muss, im Fall die Schwefelsäure eine Tension hat, eine kleine Menge davon in dem Gas abdunsten, die nach der ungleichen Temperatur, welche die Säure durch ihre grössere oder geringere Entfernung von dem Feuerherd, während eines mehrere Stunden lang fortgesetzten Versuches erhalten hat, auf der Wage bemerkbar werden kann, da sie aus dem Gase durch das Kalihydrat aufgenommen wird. Davon wird dann die Folge sein, dass die verbrannte Kohle mehr Kohlensäure gegeben zu haben scheint, als sie wirklich hervorgebracht hat. Gewiss verdient es ausgemittelt zu werden, in wie weit die Schwefelsäure eine solche Fehlerhaftigkeit des Resultates veranlasst."

Diese von Berzelius geäusserten Zweifel waren es, welche mich veranlasst haben, über die Tension der Schwefelsäure einige Versuche anzustellen.

Zur Auffindung der Schwefelsäure in den geringsten Mengen wird Chlorbaryum stets als das sicherste Reagens angewandt, weshalb ich mich auch dieses Körpers bei meinen Versuchen bediente. Die Schwefelsäure, die ich verwandte, war chemisch reine rectificirte englische Schwefelsäure, welche vorher noch aufgekocht wurde, um die allenfalls darin sich befindende schweflige Säure zu entfernen. Um das Chlorbaryum möglichst von seinem Wassergehalt zu befreien, wurde es zum feinsten Pulver zerrieben und mehrere Tage lang stark getrocknet. Nachdem ich nach dem Trocknen noch von seiner vollkommenen Auflöslichkeit in Wasser mich überzeugt hatte, brachte ich in den obern Theil einer kleinen Glocke, welche mehrere Tage hindurch vermittelst Chlorcalcium über der Quecksilberwanne ausgetrocknet war, einen Theil des gepulverten Chlorbaryums, in einer dünnen Schicht auf Papier ausgebreitet. Die Schwefelsäure befand sich in einer flachen Schale auf einem Teller unter der Glocke, ungefähr 1 Zoll von der Chlorbaryumschicht entfernt. Nachdem die Glocke mit Quecksilber gesperrt war, liess ich sie während 3 Tagen an einem kühlen, wenigstens vor dem directen Einwirken der Sonnenwärme vollkommen geschützten Orte ruhig stehen. Es fand sich bei der Untersuchung, dass die über Schwefelsäure auf die angegebene

Art suspendirte Schicht Chlorbaryum sich nicht mehr vollständig in Wasser auflöste, sondern die Auflösung war schwach milchig. Die Trübung verschwand auch nicht auf Zusatz von chemisch reiner Salzsäure, welche ich anwandte, um den durch die Kohlensäure der Luft möglicher Weise gebildeten kohlensauren Baryt aufzulösen.

Unter eine andere Glocke mit trockner Luft brachte ich 2 kleine Cylindergläser, das eine mit Schwefelsäure, das andere mit getrocknetem Chlorbaryum gefüllt. Auch in diesem Falle, wo nur sehr kleine Oberflächen geboten waren, zeigte sich nach 3 Tagen eine sehr bemerkbare Unauflöslichkeit des Chlorbaryums in Wasser.

In dem folgenden Versuche bemühte ich mich, die Tension der Schwefelsäure annähernd zu bestimmen. Unter eine durch Chlorcalcium mehrere Tage getrocknete, mit Quecksilber gesperrte Glocke brachte ich eine Schale mit 6 Unzen concentrirter Schwefelsäure und darüber, ungefähr $1/2$ Zoll von der Oberfläche der Schwefelsäure entfernt, auf einem flachen Teller eine dünne Schicht gut getrocknetes Chlorbaryumpulver. Nach 5 Tagen untersuchte ich das angewandte Chlorbaryum und fand, dass es sich nicht mehr vollständig in Wasser, welches zur Vorsicht mit Salzsäure versetzt war, auflöste, sondern es blieb ein Rückstand von 1,011 Gran. Dass dieses Ungelöste wirklich schwefelsaurer Baryt war, zeigte sich bei der Behandlung mit Kohle. Ich glühte nämlich die geringe Menge des unlöslichen Rückstandes mit dem dreifachen Gewichte Kohlenpulver in einem verschlossenen Platintiegel und übergoss alsdann die geglühte Masse mit Salzsäure. Es entwickelte sich dadurch hydrothionsaures Gas, welches sowohl deutlich durch den Geruch, als durch das leichte Schwärzen eines darüber gehaltenen Bleipapiers deutlich erkannt wurde.

Statt des Chlorbaryums wandte ich in einem andern Versuche kaustisches Kali an. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass dasselbe keine Spur von Schwefelsäure enthielt, brachte ich eine Quantität dieses chemisch reinen Kali's, nachdem ich es vorher geschmolzen, unter eine [illegible]ckene Glocke über concentrirte Schwefels[illegible] beschriebenen Versuchen mit Chl[illegible] 3 Tagen liess ich das angew[illegible]

cipitirte mit Chlorbaryum. Der Niederschlag löste sich nicht mehr vollständig in reiner Salzsäure auf, sondern es blieb eine sehr bemerkbare Trübung, woraus hervorgeht, dass sich durch das in der trocknen Luft abgedunstete Schwefelsäuregas etwas schwefelsaures Kali gebildet hatte.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, wie es mir scheint, dass im lufttrocknen Raume über concentrirter Schwefelsäure sich stets eine Schicht von Schwefelsäuregas befinde, wie es der Analogie nach vorauszusehen war.

Dumas und Stas leiteten das zu ihren Verbrennungen der Diamanten nöthige Sauerstoffgas, nachdem es durch Kalihydrat schon getrocknet war, zur völligen Austrocknung noch durch ein Rohr, welches mit kleinen, in concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllt war. Um zu beobachten, in wiefern dieses Verfahren durch die Tension der Schwefelsäure eine Fehlerquelle werden könne, liess ich einen durch Chlorcalcium getrockneten Luftstrom durch ein Rohr streichen, welches mit in concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllt war. Die Mündung des Rohres wurde an dem einen Ende in eine gebogene Spitze ausgezogen und tauchte in ein Glas mit gesättigter Chlorbaryumlösung. Nach mehrstündigem Durchströmen der Luft war eine leichte Trübung der klaren Lösung nicht zu verkennen. Jedoch konnte der Niederschlag wegen seiner zu geringen Quantität durch das Gewicht nicht bestimmt werden.

Ob in den Versuchen von Dumas und Stas das Austrocknen des Sauerstoffgases über concentrirter Schwefelsäure wirklich Veranlassung zu weniger genauen Resultaten gegeben habe, wage ich nicht zu entscheiden. Jedoch möchte es aber in Berücksichtigung der mitgetheilten Versuche vorzuziehen sein, bei sehr delicaten Arbeiten die nöthigen Gasarten nicht über Schwefelsäure zu trocknen.

Nachschrift.

Aehnliche Versuche als die vorstehend beschriebenen sind auch in Schweden angestellt worden. Berzelius schrieb mir bereits unterm 14. Mai 1841 bei Gelegenheit einer Mittheilung über die Versuche des Barons v. Wrede, das spec. Gewicht der Kohlensäure betreffend, mit Beziehung auf die im Jahresberichte von ihm aufgestellten Bedenken gegen die Trocknungsmethode der Herren Dumas und Stas u. A. Folgendes: „Baron v. Wrede hat gefunden, dass 1500 Cubikzoll atmosphärischer Luft, über Kalihydrat ausgetrocknet, dann bei +14° über angesäuerten Bimsstein und zuletzt in eine Auflösung von Chlorbaryum geleitet, einen Niederschlag hervorbrachten, der 0,004 Grm. wog und den ich vor dem Löthrohre zu Schwefelbaryum reducirte, das, mit einem Tropfen Wasser auf eine Silberplatte gebracht, letztere stark schwärzte.“

Obwohl nun diese Versuche keinen Zweifel darüber übrig lassen, dass die Schwefelsäure, wie sich auch schon a priori voraussehen liess, wirklich in einem trocknen Luftstrome eine schwache Verdunstung zeigt, so kann diess doch in den Resultaten der Herren Dumas und Stas in Betreff des Kohlenstoffatoms keinen merklichen Fehler erzeugt haben. Die Schwefelsäure, welche mit dem ausgetrockneten Sauerstoffgase während der Dauer der Verbrennung in das Verbrennungsrohr gelangte, musste von dem glühenden Kupferoxyde absorbirt werden, es kommt also nur die von der gebildeten Kohlensäure aufgenommene Menge in Betracht, so wie die, welche nach Beendigung der Verbrennung mit der trocknen Luft, die durch den Apparat strömte, in die Kaliapparate übergeführt werden konnte. Nun betrug aber die grösste Menge von Kohlensäure, welche die Herren Dumas u. Stas in einem Versuche wogen, nicht viel über 5 Grm., die noch nicht 3000 Cb. C., also höchstens 150 Cb. Z. betragen. Angenommen, dass noch 150 Cb. Z. trockner Luft nach der Verbrennung durch den Apparat gegangen wären, eine Annahme, die jedenfalls viel zu hoch ist, so würde nach dem von v. Wrede gefundenen Verhältnisse eine Menge von Schwefelsäure, welche 0,8 Mgr. schwefelsaurem Baryt entspräche, also etwa 0,26 Mgr. in die Kaliapparate haben übergehen können, eine Menge, die in keinem Falle das Resultat stören konnte.

Bei den Versuchen, welche Marchand und ich über das Atomgewicht des Kohlenstoffes angestellt haben, wurde die Anwendung der Schwefelsäure gänzlich vermieden, und wir erhielten (dies. Journ. XXIII. 159.) dennoch vollkommen mit denen von Dumas und Stas übereinstimmende Resultate.

Die in Bd. XXIV. S. 89 bereits erwähnten Versuche des Barons v. Wrede über das spec. Gewicht des Kohlensäuregases sind nun auch in dem neuesten Jahresberichte von Berzelius angeführt. Berzelius bemerkt dabei, dass die Berechnungen der Zahlen nach dem Rudberg'schen Ausdehnungs-Coëfficienten gemacht worden sind. Geschieht aber die Rechnung nach dem von Magnus und Regnault gefundenen, so erhalten die Resultate, welche früher zwischen den Zahlen 75,22 und 75,06 für das Atomgewicht des Kohlenstoffes schwankten, eine merkwürdige Uebereinstimmung. Das spec. Gewicht des Kohlensäuregases ist dann 1,52037, die Schwankung bleibt zwischen den Grenzen 75,14 — 75,11; die Mittelzahl giebt für das Atomgewicht des Kohlenstoffes die Zahl 75,12, welche Berzelius geneigt scheint, bis auf Weiteres als die richtige anzunehmen. Sie weicht, wie man sieht, von der Zahl 75,0 so wenig ab, dass es völlig gleichgültig ist, welche von beiden bei den Berechnungen zu Grunde gelegt wird. E.

LIV.

Ueber das Verhalten des Quecksilberoxyds gegen eine Auflösung von Chlorcalcium.

Von

CARL HOCHSTETTER.

Die Eigenschaft einer Auflösung von Chlormagnesium, durch Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid und reine Magnesia zersetzt zu werden, giebt bekanntlich ein einfaches Mittel an die Hand, Talkerde von den Alkalien zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Dieses Verhalten veranlasste Berzelius (s. dies. Journ. XXV. 358), auf die Wahrscheinlichkeit einer sehr einfachen Trennung der Kalk- und Talkerde vermittelst dieses Princips hinzudeuten, indem er annahm, dass sich Chlorcalcium ähnlich den alkalischen Chlorüren verhalten werde.

Da die genaue Trennung der Kalk- und Talkerde stets einigen Schwierigkeiten unterworfen ist, schien es wichtig, den Werth der vorgeschlagenen Trennungsmethode zu untersuchen. Zu dem Ende suchte ich das Verhalten einer Chlorcalciumlösung gegen Quecksilberoxyd zu ermitteln. Eine saure Lösung wurde mit Quecksilberoxyd anhaltend gekocht. Anfangs äusserte sich keine Einwirkung beider Stoffe auf einander; sobald aber die Flüssigkeit durch Verdampfen concentrirter wurde, fing sie an, milchig trübe zu werden. Das Kochen länger fortgesetzt, sah man die Menge des Quecksilberoxyds deutlich abnehmen und in grossen Mengen weisse Flocken sich ausscheiden. Die Masse wurde bei gelinder Hitze zur Trockne gebracht und mit etwas Wasser wieder versetzt. Wenig Wasser brachte keine bemerkenswerthe Veränderung hervor, sobald aber viel Wasser zugesetzt wurde, bildete sich sogleich ein starker rothbrauner Niederschlag. Eine Zersetzung des Chlorcalciums hatte hier offenbar stattgefunden; sie äusserte sich aber erst deutlich bei einer gewissen Concentration der Lösung, bei welcher das auszuscheidende Kalkerdehydrat unlöslich in der Flüssigkeit ist. Sobald aber dem Kalkhydrat seine Auflöslichkeit durch Zusatz von Wasser wieder gegeben war, wurde die gebildete Quecksilberchloridlösung auch zersetzt, ein Process, welcher in der Bildung des rothbraunen Niederschlages sich zeigte, der bei der Untersuchung sich zusammengesetzt fand aus:

Quecksilberoxyd	95,4
Chlor	3,0
Kalkerde	1,2
	99,6.

Die Kalkerde war in dem Niederschlage als kohlensaures Salz vorhanden, durch den Einfluss der Luft während der Behandlung gebildet, gehört also nicht zu der gebildeten Quecksilberverbindung, die in der Zusammensetzung mit dem dreifachbasischen Quecksilberchlorid $Hg\,Cl + 3\,\dot{H}g$ ziemlich übereinstimmt, dessen Bildung aus der Anwendung einer sauren Chlorcalciumlösung und des deshalb sich bildenden freien Quecksilberchlorids erklärlich ist.

Eine neutrale Chlorcalciumlösung zersetzte sich unter den obigen Umständen gleichfalls und bildete beim Vermischen mit

'asser einen Niederschlag mit weniger Chlorgehalt als der
ige, aber es fand sich auch wieder kohlensaurer Kalk vor.

Wenn nun gleich eine sehr verdünnte Chlorcalciumlösung
ine Zersetzung durch Berührung mit Quecksilberoxyd erleidet, so
heint mir doch die eintretende Zersetzung unter den angege-
nen Umständen die Anwendung des Quecksilberoxyds zur
nauen Trennung der Kalk- und Talkerde unzuverlässig zu
ichen.

LV.

Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien.

Von

CARL HOCHSTETTER.

1) *Augit* von der azorischen Insel Piko. — Die zur Un-
suchung dienenden Exemplare hatte ich unter Trümmern von
rwittertem Basalttuff gefunden; sie bestanden aus schönen,
llig reinen Zwillingskrystallen der gewöhnlichen Form.

Ihr spec. Gew. fand sich bei verschiedenen Krystallen bis
der Grösse von 0,1 verschieden, ist aber durchschnittlich
3,174.

Ihre Zusammensetzung ergab in 100 Theilen:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	50,40	—	26,17
Eisenoxydul	22,00	5,00	—
Kalkerde	21,10	5,92	—
Talkerde	2,40	0,92	—
Thonerde	2,99	1,41	13,25
Glühverlust	0,30		
	99,19.		

Das analytische Resultat zeigt den Sauerstoffgehalt der
eselsäure doppelt so gross wie den der Basen, weshalb sich
raus $\dot{R}_3\dddot{Si}_2$ deduciren lässt, eine Formel, die mit der Zu-
mmensetzung der bisher untersuchten Augite vollkommen über-
nstimmt. Das Verhältniss der Basen ist aber ein etwas an-
res als das der bekannten Analysen.

Die meisten Augite aus vulcanischen Gesteinen enthalten gegen 6 p.C. Thonerde, dabei stets einen sehr bedeutenden Gehalt von Talkerde, während Eisenoxydul höchstens zu 12 p.C. steigt. In dem vorliegenden Augite sind Eisenoxydul und Kalkerde fast zu gleichen Atomen vorhanden, Talk- und Thonerde in geringer Menge, so dass dieser zu den Kalk-Eisen-Augiten gezählt werden kann *).

2) Hr. Prof. Scheerer theilte Hrn. Dr. Marchand ein Stück von dem in Snarum vorkommenden Steatit in derben Massen mit; es war theilweise mit einem weissen blätterigen Mineral bedeckt, welches dem Ansehen nach für blätterigen Talk gehalten werden musste. Hr. Dr. Marchand beauftragte mich mit der Untersuchung dieser Substanz, deren erstes Resultat die vollständige Abwesenheit von Kieselsäure nachwies, während der Talk grosse Mengen davon enthält.

Eigenschaften. Derb, in blätterigen Massen den Steatit überziehend, weiss, Strich weiss, Perlmutterfettglanz, durchscheinend, biegsam, fettig sich anfühlend, Härte = 2.

Giebt, im Kolben erhitzt, viel Wasser; beim Glühen verliert es seine Farbe und wird röthlich-gelb; löst sich unter schwachem Aufbrausen in Säuren fast vollständig auf.

Bestandtheile.

		Sauerstoffgehalt.
Talkerde	36,30	14,15
Thonerde	12,00	7,27
Eisenoxyd	6,90	
Kohlensäure	10,54	7,62
Wasser	32,66	28,31
unlösl. Rückstand	1,20	—
	99,60.	

*) Diese Analyse des Augits von Piko stimmt sehr genau mit dem von H. Rose untersuchten Hedenbergit von Tunaberg überein. Dieser fand darin:

Kieselsäure	49,01
Kalkerde	20,87
Talkerde (manganhaltig)	2,98
Eisenoxydul	26,08
	98,94.

Gilb. Ann. LXXII. 51. D. Red.

Das analytische Resultat zeigt, dass, bei der gänzlich un-reichenden Menge Kohlensäure, Thonerde und Eisenoxyd zu-sich die Rolle einer Säure haben und angesehen werden müs-a als mit einem Theile der Talkerde ein Aluminat bildend. ess ist die Ansicht von Hrn. Prof. G. Rose, welcher für ses Mineral die Formel $3\dot{M}g_2\ddot{C}+2\dot{M}g_3\ddot{Al}+24\dot{H}$ entwarf.

Da, so viel mir bekannt ist, ein Mineral dieser Zusammen-tzung nicht untersucht worden, bezeichne ich dieses mit dem men „*Hydrotalkit*", der Aehnlichkeit halber, die es in sei-n physischen Eigenschaften mit dem Talk hat, von dem es ch aber sehr leicht durch den Wassergehalt unterscheiden lässt.

3) *Steatit* von Snarum. Derselbe, auf welchem das vor-rgehende Mineral sich fand.

Bestandtheile.

		Sauerstoffmengen.
Talkerde	37,52	14,52
Kieselsäure	32,03	16,63
Thonerde	12,52	7,21
Eisenoxyd	4,48	
Wasser	16,19	14,39
	102,74.	

Versucht man, aus diesem analytischen Resultate die che-ische Anordnung der verschiedenen Bestandtheile zu deuten, findet sich, dass für die Bildung einer einfachen Formel viel Kieselsäure vorhanden ist. Wenn übrigens berück-chtigt wird, dass einmal die Analyse einen Ueberschuss von ,74 p.C. ausweist, der möglicher Weise in der Kieselsäure-stimmung gesucht werden kann, ferner dass die Reinheit des tersuchten Minerals etwas zu wünschen übrig liess, so könnte lgende Formel, wenn unter diesen Umständen überhaupt eine lche zulässig ist, die Zusammensetzung repräsentiren:

$$\dddot{Si}_2\ddot{Al}+6\dot{M}g\dot{H}.$$

Bei der Berechnung liefert diese Formel:

$2\ddot{Si}$	=	1154,95	28,71
$\ddot{Al}$	=	642,33	15,98
$6\dot{Mg}$	=	1550,10	38,53
$6\dot{H}$	=	675,00	16,78
		4022,38	100,00 *).

LVI.

Bericht über einige Producte der gegenseitigen Einwirkung von Aethal und Schwefelkohlenstoff.

Von

DE LA PROVOSTAYE und DESAINS.

(Compt. rend. Sept. 1842. p. 592.)

Das Aethal, welches Hr. Chevreul bei der Verseifung des Wallraths erhielt, war vor einigen Jahren ein Gegenstand eifrigen Studiums für die Herren Dumas und Péligot. Diese beiden Chemiker stellten durch genaue Versuche die Natur dieser Verbindung fest, welche sich entschieden der grossen Classe der Alkohole anreihte.

Jedermann kennt die schöne Arbeit des Hrn. Zeise über die xanthogensauren Salze. Die Verfasser haben geglaubt, dass es vielleicht nicht unmöglich wäre, in der Reihe des Cetens die entsprechende Verbindung aufzufinden; nach mehreren Versuchen erreichten sie diess auf folgende Weise:

Man löst Aethal in Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Sättigung auf, fügt zu der ganz durchsichtigen Flüssigkeit fein pulverisirtes Kali hinzu, und augenblicklich beginnt

*) Hr. Dr. Giwartowski aus Moskau hat in meinem Laboratorio von demselben Steatit eine Analyse ausgeführt und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Talkerde	37,9
Kieselsäure	30,2
Thonerde	13,2
Eisenoxyd	3,1
Wasser	17,0
	101,4.

R. F. Md.

die Reaction, welche in einigen Stunden beendigt ist. Zu der breiartigen Masse thut man ihr drei- oder vierfaches Volumen Alkohol von 40° und erwärmt langsam, so dass man den Siedepunct nicht erreicht. Die abgegossene Flüssigkeit giebt durch Abkühlung eine voluminöse Substanz von sehr geringer Dichtigkeit, welche man durch wiederholtes Waschen und Krystallisiren vollständig reinigt. Das so gewonnene Salz ist weiss, geruchlos, fettig anzufühlen, in Alkohol in der Kälte wenig auflöslich, brennt unter Entwickelung von Dämpfen, in denen zu Anfange noch der Geruch des Schwefelkohlenstoffes vorherrscht, hernach der Geruch des Aethals. Der kohlige Rückstand ist sehr alkalisch und enthält Schwefelkalium.

Die Analyse des Salzes gab als Zusammensetzung:

$$C_{32}H_{66}O, CS_2$$
$$KO, CS_2.$$

Es ist mithin klar, dass Schwefelkohlenstoff und Aetha bei der Einwirkung auf einander eine Verbindung von derselben Natur wie mit gewöhnlichem Alkohol bilden.

Das Barytsalz wurde auf dieselbe Weise dargestellt und analysirt.

Die Reactionen des Kali-Aethal-Sulfocarbonats (*sulfocarbocétate de potasse*) sind denen des Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonats (nach Berzelius's Nomenclatur) oder des xanthogensauren Kali's sehr ähnlich; nichtsdestoweniger schlägt es die Zinksalze nieder, während mit der letztgenannten Verbindung die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Ausserdem giebt Chlorwasserstoffsäure mit dem xanthogensauren Salze Xanthogensäure, während sie das neue Salz völlig zersetzt und ganz reines Aethal als Rückstand lässt.

LVII.

Analyse des Schiesspulvers.

Bolley (*Schweizer Gewerbeblatt 1842. Pol. Journ. Bd. XCVI. 51*) schlägt ein neues Verfahren zur Analyse des Schiesspulvers vor, von dessen Brauchbarkeit er sich überzeugt hat. Es beruht auf der Eigenschaft des Schwefels, sich in schwefliger Säure aufzulösen und damit unterschwefelsaure Salze zu

bilden. Man bereitet sich zuerst schwefligsaures Natron durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur völligen Austreibung der Kohlensäure. Nachdem das getrocknete und gewogene Schiesspulver mit Wasser ausgelaugt worden ist, wird der Rückstand getrocknet und gewogen. Dieses Gemenge wird nun in eine Auflösung von schwefligsaurem Natron gebracht (20—24 Th. schwefligsaures Natron und 1 Th. des Gemisches von Kohle und Schwefel) und 1—2 Stunden unter Ersatz des Wassers in einem Kolben gekocht. Alsdann wird filtrirt, die Kohle ausgewaschen und dem Gewichte nach bestimmt, der Verlust ist Schwefel. Von der vollkommenen Abscheidung des Schwefels überzeugt man sich durch Erhitzen des Kohlerückstandes auf einem Platinbleche.

LVIII.

Anwendung des Boraxglases zur quantitativen Analyse.

Graf F. Schaffgotsch hat den Versuch gemacht, zur Zersetzung kohlensaurer, durch Glühen nicht zerlegbarer Verbindungen, welche gewöhnlich durch Uebergiessen mit wässrigen Säuren analysirt werden, das geschmolzene wasserfreie, zweifach-borsaure Natron (Boraxglas) anzuwenden, was sehr gut gelang. Das Verfahren war folgendes. Reines wasserhelles Boraxglas, in der Menge von 2 — 7 Gr., wurde in einem 18⅓ Gr. Wasser fassenden Platintiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge umgeschmolzen und nach dem Erkalten genau tarirt. Dann wurde eine gewogene Menge des kohlensauren Salzes, bald in Pulverform, bald in Stücken, auf die Oberfläche des Boraxglases geschüttet und letzteres unter vorsichtiger Steigerung der Hitze geschmolzen, bis es ungefähr nach ¼ Stunde als klares Glas ruhig floss. Die Wägung des erkalteten Tiegels gab die Menge der Kohlensäure als Verlust. Wiederholtes Schmelzen liess in allen Fällen das frühere Gewicht unverändert.

Kohlensaurer Kalk (isl. Kalkspath) gab 44,16 p.C. Verlust *).

---

*) Vgl. dies. Journ. XXVI. 472.

kohlensaurer Kalk gab	44,12	p. C.	Verlust,
käufl. kohlensaurer Strontian	30,27	—	—
— — Baryt	22,37	—	—
halb geschmolz. kohlens. Lithion	60,17	—	—
geschmolz. kohlens. Natron	41,35	—	—
krystallisirtes Kalibicarbonat	53,50	—	—

LIX.

Atomgewicht des Stickstoffes.

Berechnet man das Atomgewicht des Stickstoffes nach dem von Dumas u. Stas gefundenen spec. Gewichte des Stickstoffes = 0,972, so erhält man dafür die Zahl 87,908 anstatt 88,518, der bisher angenommenen Zahl. Svanberg hat nach Berzelius's *Jahresbericht*, *22. Jahrg. 2. Heft*, als Atomgewicht des Stickstoffes bei Versuchen mit wasserfreiem salpetersaurem Bleioxyd, in welchem er die Basis genau zu bestimmen suchte, um aus dem Reste nach der Formel N_2O_5 die Zahl für den Stickstoff zu finden, ein noch niedrigeres Resultat erhalten.

100 Th. salpetersaures Bleioxyd gaben:

67,4030 Bleioxyd,	N	=	87,1210
67,4036 —	—	=	87,1395
67,4043 —	—	=	87,1780
67,3956 —	—	=	87,3190
	Mittel		87,189.

LX.

Zur Bereitung des Goldschwefels (Sulphur auratum antimonii).

Von

Dr. WILIBALD ARTUS, Prof. an der Universität zu Jena.

Dieser Gegenstand der pharmaceutischen Chemie scheint beinahe erschöpft zu sein, und die über dieses wichtige Präparat erschienene Literatur lässt fast nichts mehr zu wünschen übrig, und dennoch erhalten wir, selbst bei Befolgung der besten

Methoden, immer ein Präparat von verschiedener Beschaffenheit und demnach auch von verschiedener Wirksamkeit.

Bekanntlich enthalten fast alle Antimonpräparate und besonders die Schwefelungsstufen, wohin auch das oben erwähnte Präparat gehört, fast stets Arsenik.

Man ist auch bemüht gewesen, Methoden zu erforschen, diese der Gesundheit so höchst nachtheiligen Vermengungen *) zu entfernen. Diess gelang nun zuerst Schlippe durch die Bereitung seines Goldschwefelsalzes, bei dessen Krystallbildung das Arsenik in der Mutterlauge aufgelöst bleibt; werden daher diese Krystalle des Schlippe'schen Goldschwefelsalzes sorgfältig abgewaschen, so erhält man ein arsenikfreies Präparat.

Allein werden die Krystalle zur Darstellung des Goldschwefels in Wasser gelöst und die Lösung derselben selbst sorgfältig nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, so erhält man, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, immer ein Präparat von verschiedenem Aussehen, d. h. bald heller, bald dunkler, bedingt durch einen grössern oder geringern Schwefelgehalt, wodurch allerdings die medicinische Wirksamkeit des fraglichen Präparates beeinträchtigt wird.

Diesem Umstande begegnet man, wenn die gut abgewaschenen getrockneten Krystalle, ehe sie zur Bereitung aufgelöst werden, mehrere Male mit kaltem destillirtem Wasser abgespült, in einem Serpentinmörser fein zerrieben, mit 14 Theilen kaltem destillirtem Wasser übergossen und unter mehrmaligem Umrühren 24 Stunden stehen gelassen werden.

Wird dann die erhaltene Lösung filtrirt, so bleibt aller ausgeschiedene Kermes zurück, und man erhält, wenn man die Lösung vorsichtig nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure vermischt,

---

*) Ob aber Minima von accessorischen Theilen die Wirksamkeit jener Präparate erhöhen oder beeinträchtigen, müssen wir dahingestellt sein lassen, wenigstens können wir diess mit Gewissheit noch nicht behaupten, obgleich die Erfahrung bei anderen Präparaten, wie z. B. bei den *Flor. Zinci*, gelehrt hat, dass die auf pyrochemischem Wege bereiteten bei weitem die auf flüssigem Wege (also die chemisch reinen) an medicinischer Wirksamkeit übertreffen.

en erhaltenen Niederschlag mit kaltem Wasser gut aussüsst nd bei gelinder Wärme trocknet, stets ein Präparat von noraler Beschaffenheit.

Literatur.

ekonomische Chemie. Von A. Duflos u. A. Hirsch. 1. Theil. A. u. d. Titel:

ie wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte etc., auf chemischem Wege erläutert. Zur Selbstbelehrung für Jedermann. Von Duflos u. Hirsch. Breslau, Verlag von F. Hirt. 1842. 8. 155 S.

hemische Cautelen in Bezug auf Arzneimittelverbindung, systematisch entwickelt von J. K. F. Trautner, Dr. med. Nürnberg, bei Bauer u. Raspe. 1842.

Hiamb. *Pianciani, Elementi di fisico-chemica. Vol. I. 2. b. II. Napoli.*

itt. *Ferrario, Corso di chimica generale. Vol. VI.* A. u. d. T.:

a chimica organica applicata alle scienze mediche, alle arti e sopra tutto al agricoltura.

Piria, Elementi di chimica inorganica. Nap.

os. Trimmer, Practical chemistry for farmers and landowners.

Viegand, Grundriss der Experimentalchemie, für Real- und Gewerbschulen entworfen. Halberstadt, Helm.

. Forchhammer, Laerebog i Stoffernes almindige Chemie. Th. I. De enkelle Radikalers alm. Ch. Kopenh.

Orfila, Mémoire sur l'absorption des sels de plomb, de bismuth, d'etain, d'argent, d'or, de zinc et de mercure.

Pharmakologische Chemie. Von Ad. Duflos. I. Hälfte. Breslau. 1 Thlr. 10 Gr.

Dasselbe. II. Hälfte.

Chem. Analyse des Wassers vom Johannisbade bei Nördlingen. Von Alex. Frickhinger. Nördlingen. 5 Sgr.

Untersuchungen über die Veränderungen der Mengenverhältnisse des Faserstoffes, der Blutkügelchen, der festen Bestandtheile und des Wassers im Blute bei verschiedenen Krankheiten. Von Andral und Gavarret. Nebst einem Anhange über d. Faserstoff des Blutes, von F. Hatin. A. d. F. von Walther. Ebendas. 17½ Sgr.

Annalen für Meteorologie und Erdmagnetismus und verwandte Gegenstände. Von Lamont. 1842. Heft I. München. (Jährlich erscheinen 4 Hefte, à 1 Thlr.)

Lehrbuch der praktischen Heilkunde nach chemisch-rationellen Grundsätzen. Von Dr. G. C. Reich. Bd. I. Liefr. 1. A. u. d. T.:

Das Leben und Athmen des Menschen in der wahren Bedeutung u. s. w. Berlin.

Repertorium für Pharmacie u. praktische Chemie in Russland. Von G. Gauger. I. Jahrg. 1842. Heft I. Petersburg.

Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Erste Stuk. Tweede Stuk. Derde Stuk. Rotterdam, Kramers. 1842. (Leipzig, Dyk'sche Buchhandl.)

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Liebig, Poggendorff u. Wöhler etc. II. Bd. 1. Liefr. (7. Liefr.) Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn. 1842.

Chem. Wörterbuch zum Gebrauche für Aerzte, Pharmaceuten, Techniker u. Gebildete jeden Standes. In 1 Bde. Verfasst von J. K. Czelechowsky, Dr. etc. Wien, bei C. Gerold. 1841.

Traité de chimie pathologique, ou Recherches chimiques sur les solides et les liquides du corps humain, dans leurs rapports avec la physiologie et la pathologie, par S. D. L'Héritier. 8. 9 Fr.

Keller, W., die Geheimnisse der vorzüglichsten Essigfabrications-Methoden, oder gründliche Anweisung, alle Arten von Essig gut und billig darzustellen; so wie besonders auch, den zur Schnell-Essigfabrication erforderlichen Spiritus auf die zweckmässigste Weise zu reinigen u. anzuwenden. 8. Berlin, Amelang. geh. 1 Thlr. 10 Ngr.

Weber, Guil. Ed., de tribus novis librarum construendarum methodis. 4 maj. Gottingae, Dieterich. 10 Ngr.

Regnault, höchst interessante Versuche über Daguerrotyp-Bilder, von Hrn. Moser in Königsberg. Aus dem Französischen. 8. Aachen, Roschütz'sche Buchhandl. geh. 5 Ngr.

Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. Herausg. und redigirt von Ph. v. Holger. VII. Bd. 2. Heft. gr. 8. Wien, Beck. 15 Ngr.

Reid, Dr. D. B., the Study of Chemistry considered as a branch of Elementary Education; to which is appended, a short Statement as to the Lectures on the Chemistry of Daily Life, now in Progress at Exeter Hall, under the sanction of the Committee of the Privy Council on Education. By D. B. Reid, M. D. F. R. S. E. M. R. C. S. etc. etc. 2d edition, 8vo. pp. 16, 2d.; taken in numbers exceeding twelve, for distribution, 1d.

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Von Jacob Berzelius. 22. Jahrg. 2. Heft: Unorganische Chemie u. Mineralogie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1843. (Die physikalischen Theile sowohl von diesem als dem vorhergehenden Jahrgange sind im Originale noch nicht erschienen.)

Handwörterbuch der Chemie u. Physik. Von E. F. August, F. W. Barentin, W. H. Dove, S. F. Kaemtz, K. F. Klöden, R. F. Marchand, F. Minding, F. W. G. Radicke, J. A. W. Röber, L. F. W. A. Seebeck. I. Bd. A—E. Berlin, bei Simion. 1842. gr. 8. 804 S.

LXI.

Ueber einige Verbindungen des Urans.

Von

EBELMEN.

(*Ann. de chim. et de phys. Juin 1842. p. 189.*)

Die Untersuchungen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, hatten das Studium der hauptsächlichsten Uranverbindungen zum Zwecke, und ich hatte die Untersuchung einer ziemlich grossen Anzahl der von dem gelben Oxyde dieses Metalles gebildeten Salze fast beendigt, als Péligot das sehr merkwürdige und ganz unerwartete Resultat bekannt machte, dass das Uran eine Verbindung von Sauerstoff mit einem metallischen Radicale ist, dem er den Namen *Uranium* gab. Péligot zeigte zugleich an, dass das Uran, wenn es sich mit einer Menge von Sauerstoff, gleich der Hälfte von dem, die es schon enthält, verbindet, die Basis der gelben Uransalze bildet, und dass man wegen der Zusammensetzung dieser das Uran so betrachten müsse, als spiele es die Rolle eines Metalles. Das Uran würde dagegen als basisches Oxyd in die Zusammensetzung der grünen Salze eingehen *).

Ich hatte die Untersuchung der grünen schwefelsauren Uransalze angefangen, als Péligot seine Entdeckung ankündigte. Ich setzte diese Arbeit nicht fort und ich werde mich begnügen, die ersten von mir erhaltenen Resultate anzugeben, welche mit Péligot's Ansicht über die Constitution der grünen Uransalze ganz übereinstimmen.

Das Uran wurde aus der Pechblende erhalten. Das von mir angewandte Mineral enthielt ausser Uranoxyd, Bleiglanz, Arsenikeisen und Schwefeleisen, Fahlerz, Schwefelkupfer und kohlensaures Kupfer, aber weder Nickel noch Kobalt. Alle diese Mineralien befinden sich in einer Gangart von kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Manganoxydul. Die Substanz wurde zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, um die kohlensauren Salze aufzulösen, mit siedendem Wasser gewaschen, nachher mit Kohle bei einer hohen Temperatur erhitzt. Auf diese Weise wird ein Theil des

*) S. dies. Journ. XXIV. 442.

Schwefels und des Arseniks entfernt. Bei Behandlung der erkalteten Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst man Eisen, Blei und selbst eine gewisse Menge Kupfer auf, ohne Uran wegzunehmen, dessen Oxyd durch die Kohle reducirt worden ist. Die Substanz wird mit vielem Wasser gewaschen und geröstet, wodurch der übrige Schwefel und eine neue Menge von Arsenik entfernt wird. Man behandelt sie alsdann mit Salpetersäure, welche nebst dem Uran Kupfer, Blei, Eisen, Arsenik und selbst Antimon auflöst. Der in der Salpetersäure unlösliche Theil ist ein Gemenge von Kieselsand und Eisenoxyd *). Wenn man die salpetersaure Flüssigkeit fast bis zur Trockne abdampft und wieder mit siedendem Wasser behandelt, so scheidet man fast alles Eisen und Arsenik als arseniksaures Eisenoxyd ab. Blei und Kupfer werden durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Um die letzten Spuren von Arsenik zu entfernen, muss man, nachdem man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure gekocht hat, sie mit Schwefelwasserstoff übersättigen, welcher das Arsenik völlig als Operment fällt. Die Flüssigkeit enthält nur noch salpetersaures und schwefelsaures Uran, nebst einer geringen Menge von Eisenoxyd. Durch Concentriren der Flüssigkeit scheidet man eine neue Menge von Eisen ab und man erhält nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Uran in grossen Prismen, die man leicht von der Mutterlauge abscheiden kann. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das auf diese Art erhaltene Salz kann zur Bereitung aller Uransalze dienen.

Die von dem salpetersauren Uran getrennten Mutterlaugen wurden auf folgende Weise behandelt. Es werden einige Tropfen Ammoniak zugesetzt, wodurch die letzten Spuren von Eisenoxyd und Thonerde abgeschieden werden, nachher wird die filtrirte Flüssigkeit durch einen Ueberschuss von Ammoniak gefällt. Man glüht den Niederschlag, welcher ausser uransaurem Ammoniak die erdigen oder metallischen Basen (Kalk, Magnesia, Mangan) enthält, welche sich noch in sehr geringer

---

*) Das Eisen kommt in der Pechblende als Arsenikeisen vor, welches sich bekanntlich durch Chlorwasserstoffsäure nicht angreifen lässt und das durch Glühen in verschlossenen Gefässen nur theilweise zersetzt wird.

enge in der Flüssigkeit befinden könnten. Das Product des ühens wurde in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure von mitt-'er Stärke digerirt, welche die fremden Oxyde und ein we-g Uran auflöste. Der Rückstand, gehörig gewaschen, wird gewandt, um krystallisirtes salpetersaures Uran zu bereiten.

Ich werde nach einander die verschiedenen Verbindun-n des Urans in der Ordnung, in der ich sie studirt habe, schreiben, indem ich bei dem oxalsauren Uranoxyd beginne, ssen Analyse mir dazu gedient hat, das Atomgewicht des tialles zu bestimmen.

Oxalsaures Uranoxyd.

Dieses Salz wird leicht bereitet, indem man eine concen-rte Auflösung von salpetersaurem Uran durch eine concen-rte und warme Lösung von Oxalsäure fällt. Man erhält zu-st ein klebriges Magma, welches sich nach einiger Zeit in krystallinisches Pulver von hellgelber Farbe umwandelt, das f den Boden des Gefässes niederfällt. Man bringt den Nie-schlag auf ein Filter und wäscht ihn mit siedendem Wasser, s das Waschwasser das Lakmuspapier nur noch weinroth färbt, le es bei allen neutralen Uransalzen der Fall ist. Das Wasch-asser nimmt eine beträchtliche Menge von oxalsaurem Uran-yd mit sich fort.

Man kann, wenn man will, das Salz durch Krystallisiren inigen, indem man es mit siedendem Wasser behandelt und e Flüssigkeit erkalten lässt. Das Salz setzt sich in krystal-nischen Krusten ab. Dieses Mittel ist aber nicht sehr bequem, 'enn man etwas beträchtliche Mengen von Salz erhalten will, 'egen seiner geringen Löslichkeit.

100 Th. Wasser lösen 0,8 oxalsaures Uranoxyd bei einer 'emperatur von 14° und 3,4 Th. bei 100° auf. Es ist in den arken Säuren etwas löslicher als in reinem Wasser, aber con-ntrirte Oxalsäure fällt alle einfachen Salze des gelben Uran-xyds, selbst das schwefelsaure Salz. Es löst sich in grosser lenge in den Flüssigkeiten auf, welche oxalsaure Alkalien nthalten, und bildet Doppelsalze, welche beim Erkalten kry-tallisiren.

Das oxalsaure Uranoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur an ler Luft getrocknet, ist ein gelbes Pulver, welches den Schwe-

felblumen gleicht. Setzt man es einer Temperatur von 100 bis 120° aus, so verliert es, ohne sein Aussehen zu verändern, eine gewisse Menge Wasser, welches es an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder annimmt, wie folgender Versuch beweist.

1,978 Gr., einer Temperatur von 110° so lange ausgesetzt, bis ihr Gewicht constant wurde, wogen 1,802 Gr. Der Verlust betrug 0,176 Gr. Die 1,802 Gr., am folgenden Tage der Abendluft ausgesetzt, wogen 1,978 Gr.

Das oxalsaure Uranoxyd wird beim Erhitzen bei 300° braun und wandelt sich fast augenblicklich unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure in Uran um.

Nach Berzelius hat das gelbe oxalsaure Uranoxyd folgende Zusammensetzung:

Uranoxyd	70,76
Oxalsäure	16,73
Wasser	12,51
	100,00.

Seine Formel würde, wenn man in dem gelben Uranoxyd 2 At. Uran und 3 At. Sauerstoff annimmt, sein:

$$3C_2O_3 + U_2O_3 + 9H_2O.$$

Ich analysirte dieses Salz, indem ich es mit Sorgfalt bei 100° trocknete, es in einer verschlossenen Röhre wog und vermittelst Kupferoxyds nach den gewöhnlichen Verfahrungsarten der organischen Analyse behandelte.

I.	Angewandte Substanz	5,378 Gr.
	Wasser	0,266 —
	Kohlensäure	1,215 —
II.	Angewandte Substanz	2,800 —
	Wasser	0,141 —
	Kohlensäure	0,650 —

Bei Bestimmung des gelben Uranoxyds aus dem Verlust findet man für die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes folgende Zahlen:

	I.	II.	Mittel.
Oxalsäure	18,49	18,97	18,73
gelbes Uranoxyd	76,57	76,00	76,29
Wasser	4,94	5,03	4,98
	100,00	100,00	100,00.

Man kann sich leicht überzeugen, dass die in der Oxal-
ure und im Wasser enthaltenen Mengen von Sauerstoff sich
einander wie 3 : 1 verhalten.

Wenn wir annehmen, dass das analysirte Salz neutral ist
d dass die Basis dieses Salzes durch 1 Aeq. Uran und 1
eq. Sauerstoff dargestellt wird, welche Annahme ich etwas
eiter unten erörtern will, so findet man für das Aeq. des
lben Uranoxyds:

$$UO = 1809{,}9.$$

Aber diese Zahl ist offenbar nur eine Annäherung. Um
s Atomgewicht mit hinreichender Genauigkeit zu erhalten,
ellte ich eine Reihe von Versuchen an, wobei ich das Ge-
icht des bei der Zersetzung des bei 100° getrockneten oxal-
uren Salzes erzeugten metallischen Urans bestimmte, indem
h auf folgende Weise verfuhr.

Das von mir angewandte oxalsaure Salz war auf folgende
Veise bereitet worden. Ich zersetzte in einem Platintiegel
urch Hitze oxalsaures Uranoxyd, welches durch Fällung des
alpetersauren Salzes mit Oxalsäure erhalten war. Das erhal-
ene metallische Pulver von rother Kupferfarbe wurde mehrere
tunden mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt, nachher
it vielem Wasser gewaschen und von Neuem mit Salpeter-
äure behandelt. Ich liess das salpetersaure Salz krystallisiren
nd zersetzte die Krystalle von Neuem durch siedende Oxal-
äure. Der nach einander durch Abgiessen und auf dem Filter
ewaschene Rückstand kann als völlig rein betrachtet werden,
nd die genauesten Versuche gaben mir keine Spur von fremd-
rtigen Substanzen zu erkennen. Ich untersuchte gleichfalls,
b in dem Salze Salpetersäure zurückbleibt, indem ich den
tickstoff nach Dumas bestimmte. Als ich die Operation mit
60 Gr. Salz vornahm, erhielt ich 0,4 Cb. C. in Kali unlös-
che Gase. Eine beim Weissglühen angestellte Operation gab
ir dieselbe Menge von Gasen.

An der Luft getrocknetes oxalsaures Salz wurde in einen
leinen Platinballon von 60 — 70 Cb. C. Rauminhalt gebracht,
vovon das Taragewicht bestimmt wurde. Ich fügte nachher

auf den Hals des Ballons einen mit 3 Löchern durchbohrten Pfropfen, um zwei Röhren aufzunehmen, welche dazu dienen sollten, einen Strom von trockner Luft durch den Apparat zu führen. Der Ballon wurde in ein Bad von siedendem Salzwasser gebracht und ich liess einen Strom von trockner Luft 2 oder 3 Stunden lang hindurchgehen. Man lässt erkalten, indem man die Luft trocknet, welche in den Ballon eindringt, und wägt ihn verschlossen, wenn er die gewöhnliche Temperatur angenommen hat. Diese Operation wurde wiederholt, bis zwei auf einander folgende Wägungen des Platinballons nur um ein Mgr. von einander abwichen. Ich erhitzte ihn alsdann bis zum Rothglühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge und leitete einen Strom von trocknem Wasserstoff hinein, der aus destillirtem Zink und reiner Schwefelsäure bereitet worden war. Das Uran muss völlig in dem Wasserstoffe erkalten, ehe man die Luft wieder in den Ballon eintreten lässt, sonst erhitzt sich die Masse und absorbirt den Sauerstoff. Wenn das in dem Ballon enthaltene Uran bis zur Kirschrothgluth im Wasserstoffe erhitzt wurde, so ist es weit weniger oxydirbar, als wenn die Zersetzung des oxalsauren Salzes bei einer niedrigen Temperatur erfolgte. Uebrigens erhitzte ich das Uran zwei- oder dreimal in dem Wasserstoffe und überzeugte mich auf diese Weise, dass das Gewicht des Platinballons nicht variirte.

Dieselben Versuche gestatteten mir, die Zusammensetzung des grünen Uranoxyds zu bestimmen. Wenn das Gewicht des Metalles bekannt war, so leitete ich in den bis zum Rothglühen erhitzten Ballon einen Strom Sauerstoff, bis sein Gewicht constant wurde. Zur Bestätigung reducirte ich nachher das Oxydul durch Wasserstoff.

Nach jeder Operation wurde der Ballon gewogen. Sein Gewicht variirte bei einem Versuche gegen den andern um eine Menge, welche niemals 3 Mgr. überstieg, was aber bei der Berechnung des Atomgewichtes berücksichtigt werden musste.

Das durch Destillation des oxalsauren Salzes erhaltene Uran ist ein krystallinisches Pulver von kupferrother Farbe, mit Metallglanz. Wenn man das Uran durch Sauerstoff oxydirt und es nachher durch Wasserstoff reducirt hat, so zeigt es sich in Gestalt kleiner Massen von dunkelrother Farbe, aber ohne Metallglanz.

Ich berechnete das Atomgewicht des Urans, indem ich für den Kohlenstoff und Wasserstoff die Zahlen 75 und 12,5 annahm. Ich berücksichtigte auch bei jedem Versuche die durch das oxalsaure Uranoxyd, das metallische Uran und das grüne Oxyd verdrängte Luft. Die Bestimmung der Dichtigkeit dieser Körper gab mir folgende Resultate:

Dichtigkeit des Urans	10,15
grünes Oxyd (beim Zutritte der Luft zersetztes oxalsaures Uranoxyd)	7,31
oxalsaures Uranoxyd	2,98.

Folgendes ist die Tabelle der Versuche:

		Gr.	Auf d. luftleeren Raum reduc. Gew.
I.	Gew. des bei 100° getrockneten oxalsauren Uranoxyds	10,160	10,1644
	Uran	7,293	7,2939.
II.	Oxalsaures Uranoxyd (von derselben Bereitung wie das vorige)	12,993	12,9985
	Uran	9,330	9,3312
	erhitzt in einem Strome von Sauerstoffgas	9,698	9,6997
	absorbirter Sauerstoff	—	0,3685.
III.	Oxalsaures Uranoxyd (von derselben Bereitung)	11,7955	11,8007
	Uran	8,468	8,4690
	oxydirt durch Sauerstoff	8,795	8,7966
	Sauerstoff	—	0,3275.
IV.	In siedendem Wasser aufgelöstes u. beim Erkalten gefälltes oxalsaures Uranoxyd	9,988	9,9923
	Uran	7,172	7,1731
	in Sauerstoff erhitzt	7,453	7,4543
	Sauerstoff	—	0,2812.
V.	Oxals. Uranoxyd (neue Bereitung)	11,084	11,0887
	Uran	7,960	7,961
	grünes Oxyd	8,270	8,2715
	Sauerstoff	—	0,3105.
VI.	Oxalsaures Uranoxyd (von derselben Bereitung)	10,070	10,083
	Uran	7,238	7,2389.

	Gr.	Auf d. luftleeren Raum reduc. Gew.
VII. Oxalsaures Uranoxyd (von derselben Bereitung)	6,791	6,794
Uran	4,876	4,8766.
VIII. Oxalsaures Uranoxyd (von einer neuen Bereitung)	16.0525	16,0594
Uran	11,5275	11,5290
grünes Oxyd	11,9800	11,9821.

Diese Versuche geben für das Atomgewicht des Urans folgende Zahlen:

I. 1683,4.
II. 1685,7.
III. 1684,0.
IV. 1685,6.
V. 1686,2.
VI. 1686,2.
VII. 1684,9.
VIII. 1685,9.

Wenn man die durch die Versuche I und III, welche die geringsten Resultate geben, dargebotenen Zahlen weglässt und das Mittel von den 6 anderen Versuchen aufsucht, so findet man als Atomgewicht des Urans die Zahl (U_2O_2) = 1685,75.

Das Atom des Uraniums würde wiegen 742,875.

1 At. Uran enthält:

2 At. Uranium	1485,75	88,13
2 — Sauerstoff	200,00	11,87
	1685,75	100,00.

Das in die Zusammensetzung der gelben Salze eingehende Uranoxyd besteht aus:

1 At. Uran (U_2O_2)	1685,75	94,40	100,00
1 — Sauerstoff	100,00	5,60	5,97
U_2O_3	1785,75	100,00,	

oder aus:

2 At. Uranium	1485,75	83,20	100,00
3 — Sauerstoff	300,00	16,80.	20,19
U_2O_3	= 1785,75	100,00.	

Die Zusammensetzung des grünen Oxyds lässt sich aus den Versuchen II, III, IV, V und VIII ableiten, welche geben:

	II.	III.	IV.	V.	VIII.
Uran	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sauerstoff	3,95	3,86	3,92	3,90	3,93.

Diese Zahlen beweisen, dass das grüne Oxyd ⅔ Sauerstoff mit dem Uran im gelben Oxyde verbunden enthält, und dass man seine Formel durch U_3O_4 oder $UO + U_3O_3$ darstellen muss, welches giebt:

	3 At.	Uran	5057,25	100,00	96,18
	2 —	Sauerstoff	200,00	3,98	3,82
			5257,25		100,00,
oder:	3 At.	Uranium	2228,675	84,79	100,00
	4 —	Sauerstoff	400,000	15,21	17,94
			2628,675	100,00.	

100 Th. grünes Oxyd entsprechen 101,91 gelbem Oxyde. Die von mir angegebenen Zahlen beweisen, dass das grüne Uranoxyd eine gehörig bestimmte Verbindung ist, und bestätigen das Verhältniss, welches Berzelius zwischen den im grünen Oxyde und im gelben Oxyde *) enthaltenen Sauerstoffmengen annahm. Die Reaction der Schwefelsäure auf das grüne Oxyd, wovon ich weiter unten sprechen werde, scheint mir es festzustellen, dass es als eine Verbindung von Uran und gelbem Oxyde betrachtet werden muss.

Die Zusammensetzung des oxalsauren Uranoxyds ist nach der von mir für das Aequivalent des Urans angenommenen Zahl:

---

*) Arfwedson und Berzelius fanden folgende Zusammensetzung des grünen Oxyds:

Uran	96,44	1 At.
Sauerstoff	3,56	1 —
	100,00.	

Sie nehmen für die des gelben Oxyds folgende an:

Uran	94,76	2 At.
Sauerstoff	5,24	3 —
	100,00.	

Das aus der Zusammensetzung des grünen Oxyds abgeleitete Atomgewicht ist 2711,36. Nimmt man, wie ich es gethan habe, in der Basis der gelben Salze 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Uran an, so könnte man die Zahl 1807,57 als Aequivalent des Urans daraus ableiten.

			Ber.	Gef.
C_2O_3	=	450,00	19,15	18,73
U_2O_3	=	1785,75	76,07	76,29
H_2O	=	112,50	4,78	4,98
		2348,25	100,00	100,00.

Die Formel des bei 100° getrockneten, nachher der Luft von Neuem bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzten Salzes ist nach dem weiter oben angeführten Versuche

$$C_2O_3U_2O_3, 3H_2O,$$

welche giebt:

C_2O_3	=	450,00	17,47
U_2O_3	=	1785,75	69,43
$3H_2O$	=	337,50	13,10
		2573,25	100,00.

Ich habe das durch Glühen des oxalsauren Uranoxyds mit 3 Aeq. Wasser in Wasserstoff erhaltene Atomgewicht mit dem von mir angenommenen verglichen. Folgendes sind die Data des Versuches.

13,875 Gr. oxalsaures Uranoxyd, der Luft so lange ausgesetzt, bis ihr Gewicht unveränderlich blieb, liessen beim Destilliren in Wasserstoff:

Uran 9,083 Gr.

Wenn man die beiden Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt, so findet man, dass das aus der Formel $C_2O_3U_2O_3$, $3H_2O$ abgeleitete Atomgewicht 1680,7 sein würde. Es ist nur ein sehr geringer Unterschied zwischen dieser Zahl und der weiter oben bestimmten. Er hängt sehr wahrscheinlich von dem durch das oxalsaure Uranoxyd condensirten hygrometrischen Wasser ab, seine 3 Aeq. Krystallwasser noch dazu gerechnet.

Uranoxyd U_2O_3.

Diese Verbindung war noch nicht im Zustande der Reinheit isolirt worden. Bekanntlich hält, wenn man die gelben Auflösungen des Urans durch die Alkalien fällt, der Niederschlag immer eine gewisse Menge des Fällungsmittels zurück, die man ihm durch Waschen durchaus nicht entziehen kann.

Man erhält reines Uranoxydhydrat auf folgende Weise. Wenn man eine Auflösung von gelbem oxalsaurem Uranoxyd der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, so trübt sie sich

sogleich und setzt nach einiger Zeit eine flockige Substanz von violettbrauner Farbe ab. Es entwickelt sich zugleich ein Gas, welches ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd in veränderlicher Menge ist, von Anfang bis zu Ende des Versuches. Wenn das oxalsaure Uranoxyd rein ist, so entfärbt sich die Flüssigkeit völlig, klärt sich auf, und zugleich fängt der violette Niederschlag an, gelb zu werden. Die Flüssigkeit enthält nichts mehr aufgelöst und die ganze Oxalsäure ist verschwunden. Der Niederschlag, auf ein Filter gebracht und der Luft bis zur völligen Trockne ausgesetzt, verwandelt sich sehr schnell in eine Substanz von zeisiggelber Farbe, welche Uranoxyd ist.

Dieses Hydrat verändert sich nicht an der Luft und absorbirt daraus keine Kohlensäure. Wird es mit Vorsicht bei einer Temperatur erhitzt, welche 300° nicht übersteigt, so verliert es sein Wasser völlig und verwandelt sich in wasserfreies Uranoxyd, das eine schöne ziegelrothe Farbe besitzt. Das wasserfreie Oxyd, bis zum Rothglühen erhitzt, geht in das grüne Oxyd über.

Wenn man Uranhydrat in einer kleinen Röhre glüht und das Gas in Barytwasser leitet, so erhält man keinen Niederschlag, was beweist, dass die Substanz keine Oxalsäure zurückhielt.

Ich bestimmte die Zusammensetzung des Uranoxydhydrats durch folgende Versuche.

I. 0,959 Gr., mehrere Tage hindurch im trocknen luftleeren Raume so lange getrocknet, bis ihr Gewicht constant wurde, wogen 0,904 Gr.

Die Farbe des Hydrats geht von dem Zeisiggelben in ein Gelb über, das einen Stich in's Orangefarbene hat.

Die 0,904 Gr., im Sandbade bis 300° erhitzt und mehrere Male gewogen, gaben wasserfreies Oxyd 0,845 Gr.

Bis zum Rothglühen erhitzt und in grünes Oxyd umgewandelt, 0,829 Gr.

II. 1,388 Gr. einer andern Bereitung, bei 100° in einem Strome trockner Luft so lange erhitzt, bis ihr Gewicht constant wurde, wogen 1,306 Gr.

Das Hydrat nahm eine helle Orangefarbe an.

Die 1,306 Gr., bei 300° getrocknet, gaben wasserfreies Oxyd 1,228 Gr.

Bis zum Rothglühen erhitzt und in grünes Oxyd umgewandelt, 1,203 Gr.

Ich leite daraus folgende Zusammensetzung des Uranoxydhydrats ab:

	I.	II.	Mittel.
Oxyd	88,22	88,48	88,35
Wasser	11,78	11,52	11,65
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel $U_2O_3 + 2H_2O$ giebt:

U_2O_3	= 1785,75	88,81
$2H_2O$	= 225,00	11,19
	2010,75	100,00.

Das im trocknen luftleeren Raume und in trockner Luft bei einer Temperatur von 100° permanente Hydrat enthält die Hälfte weniger Wasser als das vorige und besteht aus:

U_2O_3	= 1785,75	94,08
H_2O	= 112,50	5,92
	1898,25	100,00.

Die Leichtigkeit, mit welcher der durch die Wirkung des Sonnenlichtes auf das oxalsaure Uranoxyd gebildete violette Niederschlag den Sauerstoff der Luft absorbirt, macht seine Untersuchung schwierig. Um zu vermeiden, dass er nicht ein Gemenge von Uranhydrat enthält, muss man ihn vor der völligen Zersetzung des Salzes von der Flüssigkeit trennen, ihn mit siedendem Wasser waschen und im luftleeren Raume auf einem warmen Körper trocknen. Man erhält auf diese Weise ine schwarze, sehr zusammenhängende Substanz, deren Bruch muschlig und glänzend ist und welche grosse Aehnlichkeit mit gewissen Varietäten der Pechblende hat. Ihr Pulver ist von reinem Schwarz. Wird sie in einem Stickstoffstrome erhitzt, so zieht sie sich etwas zusammen, ohne ihr Aussehen zu verändern. Aber ihr Pulver wird grün und kann an der Luft erhitzt werden, ohne das Gewicht zu verändern. Der violette Niederschlag ist daher ein Hydrat des grünen Oxyds. Wurde das Waschen mit siedendem Wasser nicht lange fortgesetzt, so hielt der Niederschlag eine geringe Menge von Oxalsäure zurück, und wenn man ihn nach dem Trocknen im luftleeren Raume in einem Stickstoffstrome erhitzt, so erhält man eine Sub-

stanz, deren Pulver schwarz ist und das beim Glühen an der Luft grün wird, indem es blos einige Tausendtheile von Sauerstoff absorbirt. Einige Versuche hatten mich auf den Schluss geleitet, dass dieses schwarze Oxyd die Hälfte weniger Sauerstoff enthalte als das Uranoxyd. Um mich von seiner wirklichen Zusammensetzung zu überzeugen, leitete ich über das im luftleeren Raume und in einer Röhre getrocknete Hydrat einen Stickstoffstrom, der aus atmosphärischer Luft mit alkalischem Bimsstein und metallischem Kupfer bereitet war, und ich brachte an die zum Glühen dienenden Röhren 2 Uförmige Röhren an, von denen die eine mit Schwefelsäure getränkten, die andere alkalisirten Bimsstein enthielt. Ich bemerkte auf diese Weise, dass die von dem Alkali absorbirte Kohlensäure, welche von der durch den violetten Niederschlag zurückgehaltenen Oxalsäure herrührte, in Proportion zu dem absorbirten Sauerstoffe während des Röstens der schwarzen Substanz stand. Man muss sie daher als ein inniges Gemenge von grünem Oxyd und einer gewissen Menge von Uran betrachten.

Dieselbe schwarze Substanz erzeugt sich, wenn man das von der Reduction des oxalsauren Uranoxyds durch die Wärme beim Zutritte der Luft bei einer Temperatur von 150 — 200° herrührende Uran erhitzt. Die Substanz wird schwarz und ihr Gewicht nimmt unaufhörlich zu. Man muss aber ihre Aussezzung an die Luft bei dieser Temperatur 12 oder 15 Stunden lang fortsetzen, wenn man zu der Operation 3 — 4 Gr. Uran anwendet, um es in grünes Oxyd umzuwandeln, welches man alsdann bis zum Rothglühen erhitzen kann, ohne dass es an Gewicht zunimmt. Die Umstände, unter denen diese Absorption von Sauerstoff bewirkt wird, beweisen, dass die schwarze Substanz ein Gemenge und nicht eine bestimmte Verbindung ist.

Doppelsalz von oxalsaurem Uranoxyd und Kali.

Das oxalsaure Uranoxyd löst sich sehr leicht in oxalsaurem Kali und oxalsaurem Ammoniak auf. Mit oxalsaurem Kali erzeugt es zwei in Rücksicht der Krystallform und der Zusammensezzung verschiedene Salze, je nachdem man einen Ueberschuss von oxalsaurem Uranoxyd oder oxalsaurem Kali anwendet.

Das oxalsaure Doppelsalz, welches man erhält, wenn man oxalsaures Kali in concentrirter Auflösung mit einem Ueber-

schusse von oxalsaurem Uranoxyd erhitzt, die warme Flüssigkeit filtrirt und sie durch Erkalten krystallisiren lässt, zeigt sich in Gestalt von voluminösen durchsichtigen Krystallen von schöner gelber Farbe, welche keine Veränderung an der Luft erleiden. Ihre Form gehört einem rhombischen Prisma mit scharfer Basis an. Die scharfen Kanten des Prisma's sind abgestumpft durch 2 Flächen (P). Die beiden stumpfen Kanten der Basis (B) des Prisma's werden durch zwei kleine Flächen (H) ersetzt.

Die Messung der Winkel am Reflexionsgoniometer gab:

M zu M (Winkel des Prisma's)	131° 2′
P zu M	114° 20′
desgl. nach der Berechnung	114° 29′
B zu M	111° 28′
B zu H	140° 52′
H zu M	150° 36′.

Wird das Salz der Einwirkung einer Temperatur von 100° unterworfen, so efflorescirt es und verliert sein ganzes Krystallwasser. Gegen 300° wird die Substanz schwarz und wandelt sich in ein Gemenge von Uran und kohlensaurem Kalk um. Lässt man in die Phiole Luft eintreten, so nimmt die Substanz eine schöne orangerothe Farbe an und besteht alsdann aus einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Uranoxyd-Kali $2U_2O_3 + KO$.

Die Analyse dieses Salzes bot mir einige Schwierigkeiten dar. Wenn man es in Wasser auflöst und das Oxyd durch Ammoniak fällt, fand ich beständig eine geringe Menge von Kali darin. Andrerseits wird die in dem Salze enthaltene Oxalsäure durch Chlorcalcium nicht gänzlich gefällt. Der oxalsaure Kalk reisst mit sich eine gewisse Menge von Uranoxyd als Uranoxyd-Kalk nieder, die Flüssigkeit wird sauer und die Fällung der Oxalsäure ist unvollständig.

Ich wandte vorzüglich folgendes Mittel an. Das Salz wurde in einer kleinen Phiole von grünem Glase gewogen und einige Zeit bei einer Temperatur von 130—150° erhalten. Der Gewichtsverlust giebt das Krystallwasser. Das Salz wird hierauf durch Glühen zersetzt, nachher durch die wieder eintretende Luft in ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Uranoxyd-Kali

umgewandelt. Man löst die Substanz in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf und dampft in der nämlichen Phiole, durch welche man einen Strom von trocknem Wasserstoffgase leitet, bis zur Trockne ab. Man erhitzt die Phiole immer mehr, bis sie anfängt weich zu werden und so lange das Gas saure Reaction besitzt. Das Doppelchlorür von Kalium und Uran verwandelt sich in Uran und Chlorkalium (Arfwedson). Man lässt den Apparat erkalten, indem man fortwährend Wasserstoff hineinleitet, nachher wägt man ihn. Das Uran lässt sich sehr leicht von dem Chlorkalium durch Wasser abscheiden. Das Uran bleibt in der Phiole in kleinen, sehr glänzenden Krystallen zurück, welche schwarz zu sein scheinen, deren Pulver aber eine schöne rothe Farbe besitzt. Die Phiole wird getrocknet, gewogen, nachher, nachdem das Uran durch Salpetersäure entfernt wurde, von Neuem gewogen, um aufzusuchen, ob ihr Gewicht während des Versuches sich geändert hat. Das Gewicht war immer dasselbe wie vor der Operation, bis auf fast 2 oder 3 Mgr. bald mehr, bald weniger.

Um die Oxalsäure zu bestimmen, brachte ich ein gewisses Gewicht Salz in einen kleinen gläsernen Ballon, der durch einen mit 2 Löchern durchbohrten Kork verschlossen war, durch deren eins eine Entwickelungsröhre und durch das andere eine gerade, an ihrem untern Ende ausgezogene Röhre gebracht wurde, welche bis auf den Boden des Ballons hinabreichte und an ihrem obern Theile in Gestalt eines Trichters erweitert war. An die Fortsetzung der Entwickelungsröhre befestigt man eine Röhre mit durch Schwefelsäure getränktem Bimsstein und einen andern gewogenen Apparat, der alkalisirten Bimsstein und Kali in Stücken enthielt. Das Salz wurde mit seinem Gewichte von doppelt-chromsaurem Kali gemengt. Es wurde Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, durch die ausgezogene Röhre hineingebracht. Ein lebhaftes Aufbrausen erfolgte und die von der Zersetzung herrührende Kohlensäure ging in den Kaliapparat über. Am Ende des Versuches wurde die Flüssigkeit erhitzt, die Luft durch das Ende der Kaliröhre ausgezogen und die in der Phiole zurückbleibende Kohlensäure durch die vermittelst der trichterförmigen Röhre hineingebrachte Luft ausgetrieben.

Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

I.	Angewandte Substanz	2,010 Gr.
	Verlust beim Trocknen	0,189 —
	Gemenge von Uranoxyd-Kali und kohlensaurem Kali	1,400 —
	Gemenge von wasserfreien Chlorüren	1,701 —
	nach der Reduction durch Wasserstoff	1,465 —
	Chlorkalium	0,506 —
	Uran	0,959 —
II.	Angewandte Substanz	1,075 —
	Verlust beim Trocknen	0,100 —
	wasserfreies Doppelchlorür	0,899 —
	reducirt durch Wasserstoff	0,768 —
	Chlorkalium	0,268 —
	Uran	0,500 —
III.	1,182 Gr. gaben bei der Behandlung mit doppelt-chromsaurem Kali und mit Schwefelsäure: Kohlensäure	0,349 —
IV.	1,962 Gr. von demselben: Kohlensäure	0,607 —

Man leitet aus diesen Zahlen folgende Zusammensetzung des Salzes ab:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Uranoxyd	50,54	49,30	—	—	49,92
Kali	15,92	15,81	—	—	15,86
Oxalsäure	—	—	24,16	25,30	24,73
Wasser	9,40	9,30	—	—	9,35
					99,86.

Diese Zahlen leiten auf die Formel:

$$C_2O_3U_2O_3 + C_2O_3KO + 3H_2O,$$

welche giebt:

$2C_2O_3$	=	900,00	24,91
U_2O_3	=	1785,75	49,40
KO	=	589,91	16,35
$3H_2O$	=	337,50	9,34
		3613,16	100,00.

Anderthalb-basisches Doppelsalz von oxalsaurem Uranoxyd und Kali.

Man erhält diese Verbindung, wenn man oxalsaures Uranoxyd in einem Ueberschusse von oxalsaurem Kali auflöst und

die Auflösung erkalten lässt. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten fast ganz ab und die Flüssigkeit bleibt kaum gefärbt. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren.

Die erhaltenen Krystalle sind mit einander verwachsen und gleichen den Gipskrystallen. Ihre Kleinheit gestattete mir nicht, die Winkel derselben zu messen. Sie verändern sich nicht an der Luft.

Die Auflösung dieses Doppelsalzes, eben so wie die des vorigen, erleidet unter der Einwirkung des Sonnenlichtes keine Veränderung.

Ich analysirte dieses Salz eben so wie das vorige. Es verliert ebenfalls bei einer Temperatur von nicht viel über 100° sein Krystallwasser mit Leichtigkeit.

I.	Gewicht des Salzes	1,947 Gr.
	Verlust durch Trocknen bei 150°	0,255 —
	Chlorkalium	0,614 —
	Uran	0,736 —
II.	Angewandte Substanz	1,242 —
	Chlorkalium	0,383 —
	Uran	0,480 —
III.	1,306 Gr. gaben bei der Behandlung mit doppelt-chromsaurem Kali: Kohlensäure	0,414 —
IV.	1,253 von demselben: Kohlensäure	0,388 —

Man leitet aus diesen Zahlen ab:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Uranoxyd	40,06	40,94	—	—	40,50
Kali	19,93	19,48	—	—	19,70
Oxalsäure	—	—	25,91	25,34	25,63
Wasser	13,09	—	—	—	13,09
					98,92.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$2(C_2O_3U_2O_3)+3(C_2O_3KO)+10H_2O,$$

woraus man ableitet:

$5C_2O_3$	= 2250,00	25,81
$2U_2O_3$	= 3571,50	40,97
$3KO$	= 1769,70	20,30
$10H_2O$	= 1125,00	12,92
	8716,20	100,00.

Kohlensaures Uranoxyd-Kali.

Dieses Salz wird leicht auf folgende Weise erhalten: Man fällt eine Auflösung von salpetersaurem Uran durch Kali und wäscht durch Abgiessen, um das salpetersaure Kali zu entfernen. Das Uranoxyd-Kali, mit doppelt-kohlensaurem Kali digerirt, löst sich darin vollständig auf. Wird die Flüssigkeit bei einer gelinden Wärme digerirt, so setzt sich das Salz in krystallinischen Krusten von schöner zeisiggelber Farbe ab, welche man durch Umkrystallisiren reinigen kann.

Das Wasser löst bei 15° 7,4 p.C. seines Gewichtes von diesem Salze auf. Es ist etwas löslicher in warmem Wasser. Durch siedendes Wasser wird es theilweise zersetzt, wofern nicht ein geringer Ueberschuss von kohlensaurem Kali anwesend ist. Wenn man seine Auflösung mit vielem Wasser verdünnt, so trübt sie sich und setzt orangegelbe Flocken von Uranoxyd-Kali ab. Aber diese Wirkung findet bei Anwesenheit von ein wenig kohlensaurem Kali nicht statt, in welchem Grade auch immer die Flüssigkeit verdünnt ist.

Es ist in Alkohol völlig unlöslich. In geringer Menge angewandte Säuren erzeugen darin einen Niederschlag, ähnlich dem, welchen man erhält, wenn man ein kohlensaures Alkali in eine Auflösung von salpetersaurem Uran giesst und das letztere Salz im Ueberschusse lässt. Das Kali scheidet das Uranoxyd aus der Auflösung des kohlensauren Doppelsalzes als Uranoxyd-Kali ab, und die Flüssigkeit ist bald entfärbt, selbst bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von kohlensaurem Kali.

Bei 300° zersetzt es sich unter Abgabe von Kohlensäure und indem es eine orangegelbe Farbe annimmt, die von der Bildung des Uranoxyd-Kali's ($2U_2O_3 + KO$) herrührt. Diese Thatsache ist schon von Berzelius angegeben worden.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes wurde aus folgenden Versuchen abgeleitet:

I. 2,981 Gr. wurden durch Hitze zersetzt, und durch Chlorcalcium und Kali wurden das Wasser und die Kohlensäure, die sich beide entwickelten, gesammelt. Das geglühte Salz wog 2,645 Gr.

Es wurden erhalten:

Wasser	0,012 Gr.
Kohlensäure	0,328 —

II. 2,3635 wurden mit Schwefelsäure behandelt, um die trockne Kohlensäure in dem alkalisirten Bimssteine zu sammeln, und gaben mir:

Kohlensäure 0,503 Gr.

III. 1,845 Gr., in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und nachher durch Wasserstoff nach der weiter oben beschriebenen Methode reducirt, gaben mir:

Chlorkalium	0,892
Uran	0,821.

IV. 2,874 Gr. verloren beim Zersetzen durch Hitze 0,325 Gr. Nachdem das zersetzte Salz mit siedendem Wasser gewaschen worden war, um das kohlensaure Kali aufzulösen, wurde letzteres mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, und ich erhielt:

Chlorkalium 1,040.

Die Versuche I, II und III geben folgende Zusammensetzung des Salzes:

	I.	II.	III.	
Kohlensäure	—	21,83	—	21,83
Uranoxyd	—	—	47,13	47,13
Kali	—	—	31,12	31,12
Wasser	0,40	—	—	0,40
				100,48.

Diese Zahlen leiten auf die Formel:

$$CO_2U_2O_3 + 2CO_2KO,$$

welche giebt:

$3CO_2$	=	825,00	21,76
UO	=	1785,75	47,11
2KO	=	1179,82	31,13
		3790,57	100,00.

Wenn man die Resultate der Versuche I und IV mit der vorhergehenden Formel zusammenstellt, so sieht man deutlich, dass die Zersetzung des Salzes durch die Hitze bewirkt wird, wie folgende Formel anzeigt:

$$2(CO_2U_2O_3 + 2CO_2KO) = 3CO_2 + (2U_2O_3 + KO) + 3CO_2KO.$$

Das kohlensaure Doppelsalz von Uran und Natron wird wie das vorige bereitet. Es scheidet sich auch beim Abdampfen der Flüssigkeit in krystallinischen Krusten ab. Ich habe seine Zusammensetzung nicht bestimmt.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak.

Um diese Verbindung zu erhalten, fällt man eine Auflösung von salpetersaurem Uran durch Ammoniak und digerirt den gehörig gewaschenen Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak. Die Auflösung wird leicht bewirkt, besonders bei einer gelinden Wärme. Man lässt die Temperatur der Flüssigkeit bis auf 60—70° steigen, indem man dafür Sorge trägt, dass das Uranoxyd-Ammoniak im Ueberschusse vorhanden ist. Sie wird filtrirt und setzt beim Erkalten krystallinische Körner von citronengelber Farbe ab, welche sich ziemlich fest an die Wände des Gefässes anhängen. Man digerirt die Mutterlauge wieder mit dem nicht aufgelösten Uranoxyd-Ammoniak, um eine neue Menge von Doppelsalz zu bereiten.

Der freien Luft bei der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt, zersetzt es sich, aber sehr langsam, und nimmt eine schwache Orangefarbe an. Es erhält sich unverändert in verschlossenen Gefässen. Es ist in einer Atmosphäre, die eine geringe Menge von kohlensaurem Ammoniak enthält, stabil. Auch geben die Flaschen, worin es sich befindet, beständig den Geruch von diesem Salze beim Oeffnen von sich. Bei einer Temperatur von 100° sind der Gewichtsverlust, welchen das Salz erleidet, und seine Veränderung der Farbe nach einigen Stunden sehr merklich. Gegen 200 oder 250° zersetzt es sich sehr schnell und entwickelt Wasser und kohlensaures Ammoniak, indem es eine schöne Orangefarbe annimmt. Die letzten Spuren von kohlensaurem Ammoniak sind schwer zu entfernen, aber man kann, wenn man das Salz einer Temperatur von 300° längere Zeit aussetzt, wasserfreies Uranoxyd mit seiner schönen ziegelrothen Farbe erhalten. Man überzeugt sich, dass das Uranoxyd rein ist, durch den Verlust, den es bei seiner Umwandlung in grünes Oxyd erleidet.

Wenn man, statt langsam und allmählig das Doppelsalz zu erhitzen, seine Temperatur schnell steigert, so wird es schwarz und verwandelt sich in Uran, welches sich entzündet, wenn man es der Luft aussetzt, selbst nach dem Erkalten des Gefässes.

Dieses Salz ist nicht sehr löslich. 100 Th. Wasser von 15° lösen nur 5 Th. Salz auf. Löslicher ist es in Wasser, das kohlensaures Ammoniak enthält. Wenn man die Auflösung als-

den lässt, so trübt sie sich, es entwickelt sich kohlensaures Ammoniak und die Flüssigkeit setzt eine gelbe Substanz ab, welche Uranoxydhydrat ist, das ungefähr 2 p.C. Ammoniak zurückhält, aber ohne alle Spur von Kohlensäure.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes geht aus folgenden Versuchen hervor:

I. 4,7615 Gr. Salz gaben b. Glühen grünes Oxyd 2,564 Gr.
II. 1,286 — von demselben, grünes Oxyd 0,693 —
III. 1,997 — mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:
Wasser 0,554 —
Kohlensäure 0,516 —
IV. 1,946 Gr. gaben bei der Behandlung mit demselben: Wasser 0,540 —
Kohlensäure 0,484 —
V. 1,388 Gr. gaben 122 Cb. C. Stickstoff bei einer Temperatur von 18° und 0,748 M. Barometerstand.

Trocknes Gas, reducirt auf 0° und 0,760 M. 110,3 Cb. C.

Diese Zahlen geben, wenn man von der Menge des während der Verbrennung des Salzes erzeugten Wassers die dem Ammoniak entsprechende abzieht, folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
Kohlensäure	—	—	25,84	24,97	—	25,43
Uranoxyd	54,87	54,91	—	—	—	54,89
Ammoniak	—	—	—	—	12,63	12,63
Wasser	—	—	7,68	7,84	—	7,76
						100,71.

Die Formel $CO_2U_2O_3 + 2(CO_2N_2H_8O)$ giebt:

$3CO_2$	=	825,00	25,30
U_2O_3	=	1785,75	54,76
$2N_2H_6$	=	425,00	13,03
$2H_2O$	=	225,00	6,91
		3260,75	100,00.

Die Zusammensetzung des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks ist daher der des kohlensauren Uranoxyd-Kali's ganz analog.

Das kohlensaure Uranoxyd, welches, wie man sieht, so gut charakterisirte Doppelsalze mit den kohlensauren Alkalien bildet, scheint im isolirten Zustande nicht zu existiren. Wir haben schon weiter oben gesehen, dass das Uranoxydhydrat keine Kohlensäure aus der Luft absorbirt. Berzelius bemerkte,

dass, wenn man ein lösliches Uransalz mit einem kohlensauren Alkali ohne Ueberschuss fällt, das kohlensaure Uranoxyd so wenig stabil ist, dass es seine Kohlensäure beim Waschen abgiebt. Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich das salpetersaure Uran im Ueberschusse durch das kohlensaure Kali fällte. Ich erhielt einen Niederschlag von zeisiggelber Farbe, ähnlich dem Uranoxydhydrat, welcher filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, nachher an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde. Diese Verbindung wurde auf folgende Weise analysirt.

1,875 Gr. wurden geglüht und wogen 1,215 Gr.; sie gaben:

Wasser 0,149 Gr.
Kohlensäure 0,055 —

Das Product des Glühens enthielt grünes Oxyd und Uranoxyd-Kali. Es wurde mit Chlorwasserstoffsäure und mit Wasserstoff behandelt.

Ich erhielt:

Chlorkalium 0,083 Gr.

Die analysirte Substanz hat daher folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Wasser	10,49	9,32
Kohlensäure	3,87	2,81
Kali	3,66	0,62
Uranoxyd	81,98	4,59
	100,00.	

Sie stellt sich als ein Gemenge von doppelt-kohlensaurem Kali und Uranoxydhydrat dar, es ist aber nicht sehr wahrscheinlich, dass diess seine wirkliche Zusammensetzung ist. Es ist ohne Zweifel eine dieser schwachen Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen, welche so oft zwischen dem Fällungsmittel und der gefällten Substanz gebildet sind die in vielen Fällen durch Waschen nicht völlig zersetzt werden.

Salpetersaures Uranoxyd.

Das salpetersaure Uranoxyd wird, wie wir sahen, sehr leicht bei Behandlung von Pechblende erhalten. Die von mir angestellte Analyse stimmt ganz mit der von Péligot von diesem Salze gegebenen überein, die ihn auf folgende Formel geleitet hat:

$N_2O_5 (U_2O_2)O + 6H_2O$.

Saures salpetersaures Uranoxyd existirt nicht. Es bildet eben so wenig mit den salpetersauren Alkalien Doppelsalze.

Schwefelsaures Uranoxyd.

Ich bereitete dieses Salz, indem ich krystallisirtes und reines salpetersaures Salz mit Schwefelsäure behandelte, bis zur Trockne abdampfte, um den Ueberschuss von Schwefelsäure zu entfernen, wieder in Wasser auflöste, nachher von Neuem die Flüssigkeit concentrirte, um sie krystallisiren zu lassen. Wird die Flüssigkeit bis zur Sirupsconsistenz abgedampft, so krystallisirt sie nicht sogleich, und ohne Zweifel glaubte Arfwedson wegen dieses Umstandes, dass das schwefelsaure Uranoxyd nicht krystallisirbar sei. Wird aber die Auflösung sich selbst überlassen, so giebt sie nach einer gewissen Zeit sehr scharfe Krystalle, welche man leicht von der Mutterlauge abscheiden kann. Diese Krystalle effloresciren, wenn sie lange der Luft ausgesetzt werden, verlieren aber auf diese Weise nur eine geringe Menge ihres Krystallwassers. Werden sie länger dem luftleeren Raume oder einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so entwickelt sich eine neue Menge von dem in ihnen enthaltenen Wasser, aber das ganze Wasser wird erst gegen 300° ausgetrieben. Wird das getrocknete Salz der Luft ausgesetzt, so nimmt es einen grossen Theil seines Wassers wieder auf, ohne jemals diejenige Menge zu erreichen, welche dem krystallisirten Salze entspricht.

100 Th. Wasser lösen bei einer Temperatur von 22°:

krystallisirtes schwefelsaures Uranoxyd	erster Versuch	216	Theile.
	zweiter —	214	
Bei der Temperatur des Siedens	erster Versuch	364	Theile des Salzes.
	zweiter —	346	

Es ist bekanntlich auch in Alkohol löslich.

Das schwefelsaure Uranoxyd entwickelt beim Erhitzen in einem Strome von Wasserstoff zuerst Wasser und schweflige Säure, nachher Schwefelwasserstoff und Schwefel. In dem Platingefässe bleibt Uran zurück, welches keine Spur von Schwefel enthält. Ich benutzte diese Eigenschaft zur Analyse des Salzes. Seine Zusammensetzung wurde nach folgenden Versuchen bestimmt:

I. 1,152 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Uranoxyd, bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, wogen 0,984 Gr.

Durch Wasserstoff reducirt, nachher in grünes Oxyd umgewandelt, wog das Salz 0,758 Gr.

II. 1,405 Gr. (von einer andern Bereitung) gaben: getrocknetes schwefelsaures Uranoxyd 1,239 Gr., grünes Oxyd 0,925 Gr.

III. Dasselbe wie II. nach dem Umkrystallisiren: 1,300 Gr.; getrocknetes Salz 1,103 Gr.; grünes Oxyd 0,848 Gr.

IV. 1,545 Gr.: getrocknetes Salz 1,335 Gr.; grünes Oxyd 1,015 Gr.

V. 1,602 Gr. krystallisirtes Salz (von einer neuen Bereitung) gaben: beim Dunkelrothglühen getrocknetes Salz ,367 Gr.; grünes Oxyd 1,046 Gr.

VI. 1,416 Gr., mit Wasser und Chlorbaryum behandelt, gaben in einer durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit:

schwefelsauren Baryt 0,782 Gr.

Diese Zahlen geben folgende Zusammensetzung des Salzes:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
Uranoxyd	67,05	67,09	66,47	66,93	66,53	—	66,74
Schwefelsäure	18,37	18,15	18,59	18,72	18,81	18,98	18,60
Wasser	14,58	14,76	14,94	14,35	14,66	—	14,66
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Die Formel des krystallisirten schwefelsauren Uranoxyds wird dargestellt durch die Formel:

$$SO_3U_2O_3 + 3\frac{1}{2}H_2O.$$

Woraus man ableitet:

U_2O_3	= 1785,75	66,59
SO_3	= 501,16	18,69
$3\frac{1}{2}H_2O$	= 393,75	14,72
	2680,66	100,00.

Das schwefelsaure Uranoxyd, welches sein Wasser durch Hitze verlor, nimmt genau $\frac{6}{7}$ davon wieder auf, wenn es der Luft ausgesetzt wird, ohne diese Grenze zu überschreiten. Seine Formel ist alsdann:

$$SO_3U_2O_3 + 3H_2O.$$

Werden die Krystalle des schwefelsauren Uranoxyds der

Luft ausgesetzt, so gehen sie beim Effloresciren in das Salz mit 3 Aequivalenten Wasser über.

Das schwefelsaure Uranoxyd giebt, wenn es in einem Strome trockner Luft bei 100° erhitzt wird, nur $10\frac{1}{2}$ Procent von seinem Gewichte Wasser ab, wie lange es auch dieser Temperatur ausgesetzt wird. Es hält alsdann nur 1 Aequivalent Wasser zurück:

$$SO_3U_2O_3+H_2O.$$

Das einfach-wasserhaltige schwefelsaure Uranoxyd fängt an, sein Wasser bei einer Temperatur von 150° zu verlieren.

Diese Eigenschaft des schwefelsauren Uranoxyds, ein Aequivalent Wasser mit mehr Stärke als die anderen zurückzuhalten, nähert es dem schwefelsauren Zinkoxyd, der schwefelsauren Magnesia, welche sich ebenfalls, Aequivalent für Aequivalent, mit den schwefelsauren Alkalien wie das schwefelsaure Uranoxyd verbinden.

Schwefelsaures Uranoxyd-Kali.

Ich erhielt dieses Salz, indem ich ein Gemenge von schwefelsaurem Uranoxyd und schwefelsaurem Kali krystallisiren liess. Da es weit löslicher in der Wärme als in der Kälte ist so lässt es sich sehr leicht reinigen. Es zeigt sich in Gestalt einer krystallinischen Kruste von einer schönen Citronenfarbe, welche sich an der Luft nicht zu verändern scheint.

100 Theile Wasser von 22° lösen 11 Theile von diesem Salze auf,
100 — — — 100° — 196 — — — —

Bis 120° erhitzt, giebt es sein ganzes Krystallwasser ab. Man kann es bis zum Rothglühen erhitzen, ohne dass es sich verändert. Seine Zusammensetzung wurde aus folgenden Versuchen abgeleitet:

I. 1,943 Gr. Salz, bis 150° erhitzt, verloren 0,128 Gr. Wasser.

Das in durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser aufgelöste Salz wurde durch Chlorbaryum gefällt und gab 1,570 Gr. schwefelsauren Baryt.

II. 3,992 Gr., bis zum beginnenden Rothglühen erhitzt, verloren 0,258 Wasser.

III. 2,337 Gr., bis zum Rothglühen in einem Platinnachen in einem Strome von Wasserstoff erhitzt, gaben dieselben Pro-

ducte der Zersetzung wie das schwefelsaure Uranoxyd. Wenn man mit der Operation anhält, sobald die Entwickelung von schwefligsauren Dämpfen aufhört, was man an dem Geruche des Gases erkennt, so erhält man ein Gemenge von Uran und schwefelsaurem Kali, welches keine Spur von Sulfür enthält. Man scheidet die beiden Substanzen durch Wasser.

Ich erhielt:

grünes Oxyd	1,122	Gr.
schwefelsaures Kali	0,702	—

Man leitet aus diesen Zahlen folgende Zusammensetzung des Salzes ab:

	I.	II.	III.	Mittel.
Uranoxyd	—	—	48,90	48,90
Kali	—	—	16,64	16,64
Schwefelsäure	27,77	—	—	27,77
Wasser	6,58	6,46	—	6,52
				99,83.

Die Formel $SO_3U_2O_3 + SO_3KO + 2H_2O$ würde geben:

U_2O_3	=	1785,75	49,58
KO	=	589,92	16,37
$2SO_3$	=	1002,32	27,81
$2H_2O$	=	225,00	6,24
		3602,99	100,00.

Ich habe auch versucht, das Uran aus der Auflösung des Salzes vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Ammoniak abzuscheiden. In beiden Fällen fand ich, dass der geglühte Niederschlag noch eine beträchtliche Menge von Kali enthielt.

Berzelius hat 3 Doppelsalze von schwefelsaurem Uranoxyd und Kali beschrieben, deren Formeln er auf folgende Weise darstellt:

1) $2K\dot{\dot{\dot{S}}} + \dddot{U}_2 \dddot{S}_3 +$ Wasser in unbestimmter Menge.

2) $3K\dddot{S} + \dddot{U}_2 \dddot{S}_3 + 3H_2O$.

3) $K_3\dddot{S}_4 + \dddot{U}_2 \dddot{S}_3 + 6H_2O$.

Das erste Salz bildet sich nach Berzelius, wenn man schwefelsaures Kali mit einem Ueberschusse von neutralem schwefelsaurem Uranoxyd krystallisiren lässt. Das zweite wird dagegen bei Anwesenheit eines Ueberschusses von schwefel-

sauren Kali erhalten. Endlich wird man das letzte Salz, dessen Zusammensetzung merkwürdig ist, weil die Sauerstoffmenge der Schwefelsäure in dem schwefelsauren Kali viermal grösser ist als in dem Alkali, durch Krystallisation der beiden Salze bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Schwefelsäure erhalten.

Keins dieser Salze stimmt genau mit dem von mir analysirten überein. Die von mir für das Wasser angenommene Formel entspricht dem Salze No. 3, und die hinsichtlich der relativen Verhältnisse der beiden schwefelsauren Salze dem Salze No. 2. Es gelang mir nicht, die von Berzelius angegebenen Salze wieder zu erzeugen.

Reaction der Schwefelsäure auf das grüne Uranoxyd.

Das grüne Uranoxyd, mit concentrirter Schwefelsäure unter dem Einflusse einer geringen Wärme behandelt, verbindet sich damit. Wenn man den Platintiegel, worin die Operation vorgenommen wurde, dergestalt erhitzt, dass sich die überschüssige Schwefelsäure verflüchtigt, so erhält man eine Substanz von hellgrüner Farbe, die in Wasser löslich ist und sich grün färbt. Wenn man das grüne schwefelsaure Salz noch mehr erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure und wandelt sich in eine Substanz von hellgelber Farbe um, die löslich ist und alle Charaktere des schwefelsauren Uranoxyds zeigt. Dieses Mittel kann selbst mit Vortheil angewandt werden, um dieses letztere Salz zu bereiten.

Die folgenden Zahlen beweisen, dass die Schwefelsäure in die Verbindung mit dem grünen Oxyd in gehörig bestimmtem Verhältnisse eingeht.

I. 2,209 Gr. grünes Oxyd, mit Schwefelsäure behandelt und erhitzt, um die überschüssige Säure zu verflüchtigen, gaben grünes schwefelsaures Uranoxyd 3,063 Gr.

II. 2,819 Gr., eben so behandelt, erzeugten 3,880 Gr. grünes Salz. Das grüne schwefelsaure Salz, bis zum Rothglühen erhitzt und in gelbes schwefelsaures Salz umgewandelt, wog 3,660.

Verlust 0,220 oder 5,67 p.C. von dem grünen Salze.

III. 3,453 Gr. gaben 4,850 Gr. grünes Salz.

IV. 3,535 — — 4,945 — — —

V. 3,262 — — 4,495 — — —

Die Zusammensetzung des grünen schwefelsauren Salzes, aus diesen Zahlen abgeleitet, ist:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefelsäure	27,9	27,3	28,8	28,5	27,65
grünes Oxyd	72,1	72,7	71,2	71,5	72,35
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00.

Das Mittel dieser 5 Versuche giebt:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Schwefelsäure	28,0	16,7	3
grünes Uranoxyd	72,0	10,94	2.

Das grüne Salz würde daher ein zweibasisches schwefelsaures Salz sein. Wenn man das Uran als metallisches Radical des grünen Oxyds betrachtet, so würde die vorige Verbindung ein zweifach-schwefelsaures Salz sein. Wenn wir endlich annehmen, dass das grüne Oxyd eine Verbindung von Uran und Uranoxyd ist, das keine besonderen Salze bilden kann, so entspricht die Zusammensetzung der grünen Substanz einem Gemenge von neutralem schwefelsaurem Uran und von neutralem schwefelsaurem Uranoxyd, wie die Formel anzeigt:

$$(2U_2O_3 + U_2O_2 + 4SO_3) = 2(U_2O_3 + SO_3) + U_2O_2 - 2SO_3.$$

Die Zersetzung, welche dieses Salz bei der Einwirkung der Wärme erleidet, erfolgt nach folgender Formel:

$$2(U_2O_3 + SO_3) + U_2O_2\,2SO_3 = SO_2 + 3(U_2O_3 + SO_3).$$

Der durch Berechnung erhaltene Verlust würde nach dieser Formel 5,5 p.C. von dem Gewichte des grünen Salzes sein. Der Versuch gab 5,67 p.C.

Schwefelsaures Uranoxydul.

Wenn man das grüne Oxyd mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure behandelt und nach dem Verdünnen der Flüssigkeit dieselbe im luftleeren Raume abdampft, so scheidet sich durch Concentriren eine krystallinische Substanz von dunkelgrüner Farbe ab. Diese Bereitung gelang nur bei Anwesenheit eines ziemlich grossen Ueberschusses von Säure. Die Mutterlauge besitzt eine hellgrüne Farbe und enthält viel schwefelsaures Uranoxyd. Der krystallinische Absatz ist neutrales schwefelsaures Uraniumoxydul oder Uran.

Man erhält dieses Salz weit besser krystallisirt und leichter, wenn man in einer verschlossenen Flasche die Auflösung

des grünen Oxyds in einem Ueberschusse von Schwefelsäure, die mit ein wenig alkoholisirtem Wasser verdünnt ist, dem Sonnenlichte aussetzt. Das Salz scheidet sich nach und nach in Krystallen ab, womit die Wände des Gefässes belegt sind. Die Flüssigkeit, welche grün ist, wird abgegossen und die Krystalle werden getrocknet, indem man sie der Luft auf Filtrirpapier aussetzt. Das schwefelsaure Uranoxyd wandelt sich bei dieser Reaction unter dem Einflusse des Lichtes und des Alkohols und bei Gegenwart eines Ueberschusses von Säure in schwefelsaures Uranoxydul um. Die Flüssigkeit besitzt den Geruch und zeigt die charakteristischen Reactionen des Aldehyds. Durch Concentriren derselben kann man neue Krystalle erhalten.

Das erhaltene Salz ist unveränderlich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn man es beim Zutritte der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, so entwickelt es Dämpfe von Schwefelsäure und wandelt sich in neutrales schwefelsaures Uranoxyd um. Das dasselbe zersetzende Wasser wird milchig und zeigt eine deutliche saure Reaction. Es bildet sich ein unlösliches zweibasisches schwefelsaures Uranoxydul. Die Flüssigkeit, der Luft ausgesetzt, absorbirt schnell den Sauerstoff, wird gelb und der Absatz von basisch-schwefelsaurem Salze löst sich wieder auf. Das schwefelsaure Uranoxydul löst sich in verdünnter Schwefelsäure und besonders in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, es ist aber in den concentrirten Säuren nicht sehr löslich.

Péligot, welcher dieses Salz durch Behandlung von grünem Chloruranium mit Schwefelsäure erhielt, stellt seine Zusammensetzung dar durch die Formel:

$$SO_3UO, 4H_2O.$$

Ich habe mehrere Analysen damit angestellt. Das in einem Platinnachen in einem Strome von Wasserstoff erhitzte Salz wandelt sich in Uran um, welches keinen Schwefel zurückhält und welches ich als grünes Oxyd bestimmte. Ich erhielt die Schwefelsäure, als ich das Salz in Königswasser, oder besser noch, in einer Chlorlösung auflöste und indem ich durch Chlorbaryum fällte. Die Ueberoxydirung des Urans verhindert, dass eine geringe Menge von grünem Salze mit dem schwefelsauren Baryt niederfällt.

Folgendes sind die Resultate meiner Versuche

I. 0,585 Gr. schwefelsaures Uranoxydul,
0,549 — schwefelsaurer Baryt,
0,741 — schwefelsaures Uranoxydul,
0,411 — grünes Oxyd.

II. 0,4595 — schwefelsaures Uranoxydul,
0,419 — schwefelsaurer Baryt,
0,789 — schwefelsaures Uranoxydul,
0,430 — grünes Oxyd.

III. 0,561 — schwefelsaures Uranoxydul,
0,522 — schwefelsaurer Baryt,
0,620 — schwefelsaures Uranoxydul,
0,344 — grünes Oxyd.

IV. 0,676 — schwefelsaures Uranoxydul,
0,625 — schwefelsaurer Baryt,
0,814 — schwefelsaures Uranoxydul,
0,448 — grünes Oxyd.

Diese Zahlen geben, wenn man annimmt, dass Uran die Basis des analysirten Salzes ist:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
Schwefelsäure	32,26	31,40	31,98	31,77	31,85
Uraniumoxydul (Uran)	53,34	52,43	53,38	52,93	53,02
Wasser (Verlust)	14,40	16,17	14,64	15,30	15,13
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Formel $SO_3UO, 2H_2O$ giebt:

SO_3	= 501,160	31,94
UO	= 842,875	53,72
$2H_2O$	= 225,000	14,34
	1569,035	100,00.

Ich suchte die Oxydationsstufe des Uraniums in dem krystallisirten grünen schwefelsauren Salze direct zu bestimmen, indem ich den durch die Umwandlung der Basis in Uranoxyd absorbirten Sauerstoff bestimmte. Ich wandte zu diesem Zwecke das analytische Verfahren an, das ich vor einigen Jahren angegeben habe und welches darin besteht, die zu untersuchende Substanz mit einer bekannten Gewichtsmenge von Mangansuperoxyd zu mengen, das Gemenge mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln und das Chlor in eine Auflösung von schwef-

ger Säure zu leiten. Die gebildete Schwefelsäure wird als chwefelsaurer Baryt gefällt, und aus dem Gewichte desselben isst sich die dem absorbirten Chlor entsprechende Sauerstoff-ienge berechnen. Ich habe in den *Ann. des mines T. VI*, . *590* die Vorsichtsmaassregeln angegeben, die man nehmen uss, um sich der Genauigkeit des Verfahrens zu versichern.

1,169 Gr. angewandtes Mangansuperoxyd gaben:

schwefelsauren Baryt 2,713 Gr.

1,225 von demselben gaben:

schwefelsauren Baryt 2,813 Gr.

Mittel von 2 Versuchen mit 1 Gr. 2,3085 —

I. 0,756 Gr. schwefelsaures Uranoxydul mit 1,076 Gr. Iangansuperoxyd:

schwefelsaurer Baryt 2,181 Gr.

II. 0,818 Gr. schwefelsaures Uranoxydul und 0,952 Gr. Iangansuperoxyd:

schwefelsaurer Baryt 1,898 Gr.

III. 0,655 schwefelsaures Uranoxydul und 0,969 Gr. Manansuperoxyd:

schwefelsaurer Baryt 2,005 Gr.

Wenn man bei jedem Versuche das erhaltene Gewicht des chwefelsauren Baryts von dem abzieht, welches das Manganxyd, wenn es allein angewandt worden wäre, gegeben haben ürde, so ist es leicht, den durch die Umwandlung der Basis es grünen Salzes in Uranoxyd absorbirten Sauerstoff zu berechnen. Man findet auf diese Weise auf 100 Th. schwefelsaures Uranoxydul:

	I.	II.	III.
absorbirten Sauerstoff	2,72	2,51	2,43.

Wenn das Uranium als Uran in dem grünen Oxyde ist, so uss es 3,17 p. C. Sauerstoff absorbiren, indem es sich in Uranxyd umwandelt. Die Differenz, welche zwischen diesen Zahlen und den durch Versuch erhaltenen entsteht, rührt ohne weifel von der Schwierigkeit her, mit welcher das grüne hwefelsaure Uranoxydul von der braunen Manganoxydlösung ngegriffen wird, es ist aber nicht gross genug, als dass man in anderes Oxyd als Uran als Basis des Salzes annehmen könnte.

Zweibasisches schwefelsaures Uranoxydul.

Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Auflösung von krystallisirtem schwefelsaurem Uranoxyd in verdünntem Alkohol dem Sonnenlichte aussetzt. Es scheidet sich bald auf dem Boden des Gefässes ein hellgrünes Pulver ab. Die Flüssigkeit entfärbt sich völlig, sie nimmt den Geruch von Aldehyd an und behält eine schwach saure Reaction bei. Der Absatz wird filtrirt und im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure getrocknet.

Dieses basische Salz wird durch in grosser Menge angewandtes Wasser zersetzt. Beim Sieden wird die Substanz schwarz und immer mehr basisch, während die Flüssigkeit sauer wird, aber ohne Uran aufzulösen.

Ich analysirte diese Substanz wie das neutrale Salz.

I. 0,601 Gr., durch Wasserstoff reducirt, gaben:
grünes Oxyd 0,447 Gr.

II. 0,726 Gr. gaben:
schwefelsauren Baryt 0,404 Gr.

III. 0,910 Gr. gaben:
schwefelsauren Baryt 0,509 Gr.

Man leitet hieraus ab:

	I.	II.	III.	Mittel.
Uran	71,53	—	—	71,53
Schwefelsäure	—	19,12	19,22	19,17
Wasser (Verlust)	—	—	—	9,30
				100,00.

Die Formel $SO_3\ 2UO, 2H_2O$ giebt:

SO_3 =	501,16	20,73
$2UO$ =	1685,75	69,92
$2H_2O$ =	225,00	9,33
	2411,91	100,00.

Dieses Salz wird von dem schwefelsauren Uranoxyd SO_3 U_2O_3 durch Subtraction von 1 At. Sauerstoff abgeleitet. Die Analyse gab etwas weniger Schwefelsäure und etwas mehr Uran, als die Formel angiebt. Diess hängt ohne Zweifel von der zersetzenden Wirkung des Wassers auf das basische Salz ab.

0,910 Gr. Salz und 0,815 Gr. Manganoxyd gaben:
schwefelsauren Baryt 1,401 Gr.,
woraus sich ergiebt der durch 100 Th. des Salzes absorbirte Sauerstoff = 3,62.

71,53 Uran würden, um sich in das gelbe Oxyd zu verwandeln, 4,24 Sauerstoff absorbiren.

Dasselbe basische Salz bildet sich bei der Behandlung des neutralen schwefelsauren Uranoxyduls durch Wasser. Man erhält es auch, wenn man die wässrige Auflösung des Salzes sieden lässt, das man durch Behandlung des grünen Oxyds mit Schwefelsäure und durch Verflüchtigung des Ueberschusses der Säure bereitet hat. Die Flüssigkeit trübt sich und setzt eine hellgrüne flockige Substanz ab, welche man von der warmen Flüssigkeit abscheiden muss, denn sie löst sich beim Erkalten wieder auf. Dieses basische Salz ist seiner Zusammensetzung nach mit dem zweibasischen schwefelsauren Uranoxydul identisch.

Péligot nahm, um die Zusammensetzung der von dem Uranoxyd gebildeten Salze darzustellen, an, dass das Uran, ein oxydirter Körper, darin die Rolle eines Metalles spielt, und er nannte dieses zusammengesetzte Radical *Uranyl*. Wirklich scheint es nach den Analysen aller bisher bekannten einfachen und doppelten Uransalze, dass die 2 in dem Uran enthaltenen Sauerstoffatome nichts zur Sättigungscapacität des Uranoxyds beitragen. Wenn es sich anders verhielte, so müsste man annehmen, dass die Salze, die es bildet, selbst bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Säure, alle dreibasisch sind und in diesem Zustande mit den neutralen Salzen Doppelsalze bilden können. Die Existenz des Doppelchlorürs von Uran und Kalium $U_2O_2Cl_2 + Cl_2K$ bietet zur Unterstützung von **Péligot's** Ansicht einen neuen Beweis dar.

Folgender Versuch dient ebenfalls zur Unterstützung der vorhergehenden Hypothese über die Rolle, welche das Uran in den gelben Salzen spielt. Das durch Glühen des oxalsauren Uranoxyds in verschlossenen Gefässen erhaltene Uran bildet, wenn es in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht wird, salpetersaures Uranoxyd, ohne dass sich Gas und ein Niederschlag von metallischem Silber bildet. Diese Reaction findet noch weit schneller statt, wenn man das Uran als schwarzes Pulver anwendet, wie man es durch Reduction des grünen

Oxyds durch Schwefel erhält. Das Uran verhält sich bei diesem Versuche auf dieselbe Weise wie ein Metall. Uran in kleinen Krystallen, welches man durch Reduction des Doppelchlorürs von Uran und Kalium durch Wasserstoff erhält, fällt das salpetersaure Silberoxyd nicht.

Ueber die Bestimmung des Urans.

Man bestimmt im Allgemeinen das Uran als grünes Oxyd. Meistens scheidet man es aus seinen Auflösungen durch Ammoniak ab und glüht den Absatz, um ihn in grünes Oxyd umzuwandeln. Die Neigung des Uranoxyds, sich mit den Basen zu verbinden, bewirkt, dass es oft mit sich Oxyde niederreisst, welche sich durch Ammoniak nicht fällen lassen, wie Baryt und Kalk. Wenn die Flüssigkeit viel Kali enthält, so findet man oft eine beträchtliche Menge von Alkali in dem Niederschlage und man erkennt es leicht an der orangenen Farbe, die man an mehreren Puncten des bis zum Rothglühen erhitzten Niederschlages wahrnimmt.

Der durch Ammoniak in den Uransalzen gebildete Niederschlag muss mit einer schwachen Auflösung von Salmiak gewaschen werden, um zu verhindern, dass er durch die Filter hindurchgeht, indem er die Flüssigkeiten milchig macht, was immer bei dem Waschen mit reinem Wasser geschieht.

Schwefelwasserstoff scheidet das Uran von einer grossen Anzahl von Metallen ab.

Uranoxyd und Eisenoxyd lassen sich ziemlich leicht durch kohlensaures Ammoniak trennen. Aber man hielt bis jetzt die Trennung des Urans von den Metallen, deren Oxyde sich zum Theil oder ganz in kohlensaurem Ammoniak auflösen, wie Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, für sehr schwierig. (Siehe in dieser Hinsicht das *Lehrbuch der analytischen Chemie, von H. Rose.*)

Die Anwendung des kohlensauren Kali's und des kohlensauren Ammoniaks bietet ein sehr einfaches und sehr genaues Mittel dar, diese Abscheidung zu bewirken.

Das Uranoxyd-Kali löst sich in dem basisch-kohlensauren Kali nicht auf, aber es löst sich völlig und in sehr kurzer Zeit in einer mit doppelt-kohlensaurem Alkali gesättigten Flüssigkeit auf. Wenn man eine Auflösung von Uransalz durch etwas im Ueberschusse angewandtes kohlensaures Kali fällt und die

Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so löst sich das ganze Uran darin auf und färbt sie gelb. Es bildet sich in beiden Fällen das kohlensaure Doppelsalz mit Kali, dessen Analyse ich weiter oben gegeben habe. Die kohlensauren Zink-, Kobalt- und Mangansalze sind dagegen in kohlensaurem Kali unlöslich. Um die Abscheidung zu bewirken, kann man, je nach den Fällen, 1) die Auflösung mit Kali fällen, nachher den gefällten Niederschlag mit doppelt-kohlensaurem Kali digeriren, welches nur Uran auflöst, 2) die Flüssigkeit durch etwas im Ueberschusse angewandtes kohlensaures Kali fällen, filtriren und das Filter waschen, so lange die Flüssigkeit gefärbt durchgeht.

Die Anwesenheit von Phosphorsäure in der das Uran enthaltenden Flüssigkeit hindert es nicht, sich in einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali wieder aufzulösen. Man muss aber eine grössere Menge von diesem Reagens anwenden, wofern nicht eine angemessene Menge von Eisenoxyd, welche alle Phosphorsäure in dem Niederschlage zurückhält, anwesend ist. Wenn man zu einer Auflösung von phosphorsaurem oder arseniksaurem Uranoxyd in einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali eine bekannte Menge von in Salpetersäure aufgelöstem Eisenoxyd zusetzt, so scheidet man diese beiden Säuren vom Uran völlig ab und man bestimmt die Menge durch Vermehrung des Gewichtes von dem Eisenoxyde, wie es von Berthier angegeben worden ist. Man kann auch das Uran durch Kali abscheiden und die Phosphorsäure und Arseniksäure in der Flüssigkeit lassen.

Um das Uran aus der Auflösung abzuscheiden, könnte man mit Chlorwasserstoffsäure sättigen, sieden lassen, um die Kohlensäure auszutreiben, und das Uran durch Ammoniak fällen. Da aber die Flüssigkeit viel Kali enthält, so würde der Niederschlag eine gewisse Menge davon zurückhalten und nicht völlig in grünes Oxyd beim Glühen übergehen. Man müsste es alsdann wieder auflösen und von Neuem Uran durch Ammoniak fällen.

Es ist vorzuziehen, Aetzkali zu der Auflösung des kohlensauren Doppelsalzes zuzusetzen. Das ganze Uran setzt sich nach einer gewissen Zeit als Uranoxyd-Kali ab. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag durch Abgiessen gewaschen, und der grösste Theil des Alkali's wird auf diese

Weise entfernt. Man kann in Chlorwasserstoffsäure wieder auflösen und durch Ammoniak fällen.

Um Uran mit grosser Genauigkeit aus dem in Chlorwasserstoffsäure aufgelösten Uranoxyd-Kali zu erhalten, ist es besser, das von mir weiter oben angegebene Verfahren anzuwenden, das ich auf die Analyse der oxalsauren und kohlensauren Doppelsalze von Uran und Kali angewandt habe. Anstatt sich einer gläsernen Phiole zu bedienen, um die Reduction der Chlorüre durch Wasserstoff zu bewirken, wendet man blos einen Platintiegel mit Vortheil an, in dessen Deckel sich ein Loch befindet, um das Gas hineinzuleiten. Die Wärme der Spirituslampe ist zur Reduction mehr als hinreichend.

Ich stellte folgende Versuche an, um den Grad der Genauigkeit des von mir angegebenen Verfahrens zu erkennen.

I. Es wurden in Salpetersäure zusammen aufgelöst:

0,594 Gr. grünes Uranoxyd,
0,882 — Zinkoxyd.

Die Flüssigkeit wurde abgedampft, um den Ueberschuss von Säure zu entfernen, wieder mit Wasser behandelt, durch kohlensaures Kali gefällt und filtrirt. Der Niederschlag wurde mit warmem Wasser gewaschen, so lange die zum Waschen gebrauchte Flüssigkeit sich durch Zusetzen von Kali trübte.

Der geglühte Niederschlag wog 0,883 Gr.

Nachdem dieses Zinkoxyd in Salpetersäure aufgelöst worden war, so liess es durch Ammoniak im Ueberschusse nur einige gelbe Flocken von Uranoxyd-Zinkoxyd zurück, welche nach dem Glühen 0,003 Gr. wogen. Die ammoniakalische Auflösung von Zinkoxyd war ganz farblos.

Die Auflösung des Urans in kohlensaurem Kali wurde durch Kali gefällt und der Absatz in Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst und nachher durch Ammoniak gefällt. Ich erhielt:

grünes Uranoxyd 0,599 Gr.

II. Mit Salpetersäure wurden behandelt:

0,878 Kobaltoxyd,
0,702 grünes Uranoxyd.

Indem ich wie in dem vorigen Falle verfuhr, fand ich:

Kobaltoxyd 0,882.

Das Uranoxyd-Kali wurde in Chlorwasserstoffsäure wieder

aufgelöst und das Doppelchlorür durch Wasserstoff reducirt. Auf diese Weise wurden gefunden:

metallisches Uran	0,671
entsprechend grünem Oxyde	0,698.

Man sieht, dass man durch dieses Abscheidungsverfahren zu einer grossen Genauigkeit gelangen kann.

Dieselbe Eigenschaft kann benutzt werden, um die Gegenwart von Uran qualitativ zu erkennen, sowohl durch die Färbung der Flüssigkeit, welche das kohlensaure Doppelsalz mit Kali enthält, als durch die Reaction des Aetzkali's auf diese Flüssigkeit. Folgendes sind in dieser Hinsicht einige Angaben, welche aus meinen Versuchen hervorgingen.

1) 1 Th. kohlensaures Uranoxyd-Kali, in 333 Th. Wasser aufgelöst, färbt dasselbe sehr stark rein gelb. Das Kali trübt diese Flüssigkeit augenblicklich, und nach einigen Augenblicken setzen sich voluminöse Flocken von orangefarbigem Uranoxyd-Kali ab.

2) 1 Th. Salz mit 666 Th. Wasser, eine sehr deutliche gelbe Farbe.

3) 1 Th. Salz mit 1332 Th. Wasser, eine schwache gelbe Farbe.

4) 1 Th. Salz mit 2664 Th. Wasser geben noch eine sehr merkliche Färbung. Durch Kali wird die Auflösung nach einigen Minuten sehr opalisirend und setzt nach $\frac{1}{2}$ Stunde orangegelbe Flocken ab, die das Uran vollkommen charakterisiren.

5) 1 Th. Salz mit 5328 Th. Wasser färbt es noch, aber sehr schwach.

6) 1 Th. Salz mit 10656 Gewichtsth. Wasser erzeugen keine merkliche Färbung mehr. Kaliauflösung macht nach $\frac{1}{4}$ Stunde die Flüssigkeit merklich opalisirend, und nach einigen Stunden setzt sich auf dem Boden des Gefässes eine grosse Anzahl orangegelber Flocken ab, die sehr gut zu erkennen sind.

Da das kohlensaure Doppelsalz von Uran und Kali nur 47 p.C. Uranoxyd enthält, so sieht man, dass man durch dieses Mittel leicht die Anwesenheit von Uran in einer Flüssigkeit darthun kann, welche weniger als $\frac{1}{20000}$ davon enthält.

LXII.

Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen.

Von

W. H. BALMAIN.

(Philosophical Magazine and Journal of Science. Oct. 1842.)

Bei Betrachtung der grossen Verwandtschaft, welche zwischen Wasserstoff und Stickstoff und zwischen Kohlenstoff und Stickstoff besteht, so wie der Umstände, unter welchen sie sich verbinden, und deren chemischer Beziehung zu Bor und Silicium ward ich auf den Gedanken geführt, dass die zwei letzteren Elemente eine grosse Verwandtschaft zum Stickstoffe haben müssten, und schloss, dass sie durch doppelte Zersetzung Verbindungen mit ihm eingehen könnten. Bedenkt man die grosse Verwandtschaft des Ammoniaks und Cyans, so wird es wahrscheinlich, dass die Verbindungen, wenn man sie erhalten könnte, eine bedeutende Rolle als chemische Agentien spielen würden, und ich hoffte, dass einige der jetzt für Elemente gehaltenen Körper Verbindungen von Stickstoff mit diesen oder anderen Elementen sein möchten.

Einige angestellte Experimente, um diese Puncte festzustellen, waren einigermaassen erfolgreich, aber da sie nur zum kleinsten Theile vollendet sind und da meine Zeit anderen Gegenständen gewidmet ist und meine Mittel sehr beschränkt sind, so bitte ich, die wenigen Thatsachen, welche ich bestimmen konnte, den arbeitenden Chemikern vorlegen zu dürfen.

Kieselsäure und Borsäure erleiden keine Veränderung, wenn sie in Ammoniakgas durch die Knallgasflamme bis nahe zu dem Schmelzpuncte des Platins erhitzt werden, aber wenn sie bis zu derselben Temperatur mit Cyankalium statt Ammoniak erhitzt werden, erfolgt eine augenscheinliche Wirkung. Es wurden daher Borsäure und Cyankalium im Verhältnisse von 2 At. des erstern zu 3 von letzterem in einen bedeckten Porcellantiegel gebracht, welcher in einen grössern hessischen Tiegel eingesetzt wurde, und, nachdem der Raum zwischen ihnen mit kleinen Stücken von Holzkohlen ausgefüllt worden war, in einem Wind-

ofen bis zum Weissglühen erhitzt. Das Resultat war eine weisse poröse Substanz, welche nicht nur am Boden lag, sondern auch die Wände und den Deckel des Tiegels überzog, wohin sie aufgestiegen war. Die oben gegebenen relativen Mengen wurden deswegen angewandt, damit der Kohlenstoff des Cyans genau in dem Verhältnisse da wäre, um den ganzen Sauerstoff der Borsäure aufzunehmen und blos Kohlenoxydgas zu bilden. Wenn durch Zufall ein Ueberschuss von Borsäure oder Cyankalium angewandt worden war, so schienen sie als eine Verunreinigung in der weissen Masse zurückzubleiben; aber diese Puncte sind nicht genau untersucht worden, da die weisse Masse, welche homogen und offenbar eine bestimmte feste Verbindung war, ein interessanterer Gegenstand des Studiums schien. Folgende ist die beste Art, sie zu bereiten. Man nimmt 7 Th. feingepulverte wasserfreie Borsäure und 20 Th. Cyankalium, von Wasser und so weit als möglich auch von Cyaneisenkalium frei, und nachdem man einen hessischen Tiegel mit einer Masse von gepulverter Holzkohle und Gummi belegt und bis zur Verflüchtigung alles Wassers erhitzt hat, bringt man die Mischung in den Tiegel, bedeckt ihn durch einen umgekehrten kleinern Tiegel, welchen man lutirt, und giebt ihm eine Stunde lang Weissglühhitze. Es ist rathsam, einen Tiegel als Deckel zu brauchen, damit hinreichend Raum ist für das Aufsteigen. Das Luftloch muss in den Boden dieses Tiegels und nicht durch das Lutum an der Seite gebohrt werden; ferner, um den Zutritt des Sauerstoffes zu den Materialien zu vermeiden, ist es gut, den obern Tiegel, ähnlich dem untern, auszufüttern. Das Product aus beiden Tiegeln wird, wenn es gewaschen und getrocknet ist, die weisse Masse im Zustande der Reinheit sein. Es ist ein leichter poröser Körper, der schnell zu Pulver zerfällt und, zusammengedrückt, jenes eigenthümliche Ansehen darbietet, welches bei einigen niedergeschlagenen Cyanverbindungen, in einem schwachen Grade beim Chlorsilber und einigen Jodmetallen etc. bemerkbar ist; es ist unschmelzbar, in kaltem und warmem Wasser, in Auflösungen von Kali, Salzsäure, concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasser unlöslich; es wird weder durch Aussetzen an die Luft verändert, noch wirkt es auf das sehr empfindliche Curcumapapier, wenn es angefeuchtet darauf gelegt wird. Uebergeht man

vor der Hand die merkwürdige Beständigkeit dieser Verbindung, so sind diese Eigenschaften schon hinreichend, die Abwesenheit der Borsäure und des Cyankaliums zu beweisen (bei einigen Versuchen wurde es nöthig gefunden, den Ueberschuss von Cyankalium wegzuwaschen; aber dieses hat keinen Einfluss auf die Natur des weissen Körpers und war nicht nöthig, wenn Borsäure und Cyankalium ganz rein und frei von Wasser und ihre Verhältnisse sorgfältig abgewogen waren). Mit Kali- oder Natronhydrat erhitzt, entwickelt die Verbindung Ammoniak in Menge; in der desoxydirenden Flamme des Löthrohres wird sie nicht verändert, theilt auch der Flamme keine Farbe mit, aber der oxydirenden Flamme ertheilt sie eine stark grüne Färbung, schmilzt allmählig und giebt eine vollkommene Perle, welche, sowohl heiss als kalt, durchsichtig ist und, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, Curcumapapier bräunt und rothes Lakmuspapier bläut. Wenn die äussere Flamme auf eine grosse Fläche der gepulverten Substanz wirkt, so auch, wenn ein Glasstab damit bestreut ist und in den äussersten Punct der Flamme gehalten wird, entsteht ein schöner grüner Schein, welcher ohne Zweifel einer stufenweisen Bildung von Borsäure auf der Oberfläche angehört, und bringt man sie jetzt in die innere Flamme, so wird das Mittelste weissglühend, während die äusseren Theile, wo sie mit dem Sauerstoffe der Luft zusammenkommen, noch die schöne grüne Färbung geben. Wird die Verbindung auf geschmolzenes chlorsaures Kali oder auf Salpeter gebracht, so verbrennt sie mit einem schwach grünen Lichte. Sie wird weder durch gelindes Erhitzen mit Kalium oder Natrium, noch vor dem Löthrohre auf Holzkohle mit Blei, Zink etc. verändert. Chlor wirkt bei schwacher Rothglühhitze nicht darauf, und Jod, Schwefel und ätzendes Quecksilbersublimat kann, ohne sie zu zersetzen, davon absublimirt werden. Durch Wasserstoff wird sie bei Rothglühhitze nicht zersetzt, wohl aber wird sie zersetzt unter dieser Temperatur, mit Ausscheidung von Ammoniak, durch Wasserdampf und alle Substanzen, welche Wasser geben, als Kali- und Kalkhydrat, gemeiner Thon, wasserhaltige Phosphorsäure und rhombisches phosphorsaures Natron. Sie ist durch Salzsäure bei schwacher Rothglühhitze nicht zersetzbar, eben so, glaube ich, wird sie nicht von Fluorwasserstoffsäure verändert, wenigstens, als ein

kleiner Theil davon mit einer grossen Menge Flussspath gemengt und überschüssige Schwefelsäure hinzugesetzt war, um Alles in Fluorwasserstoffsäure zu verwandeln, und so lange erhitzt wurde, als noch Dämpfe sich entwickelten, so schied sie doch noch, nachdem der schwefelsaure Kalk mit verdünnter Salpetersäure weggewaschen war, durch Kalkhydrat Ammoniak aus.

Nach einigen dieser Thatsachen scheint es, dass die Verbindung Bor, Stickstoff und Kalium enthält, und ich vermuthe, dass Stickstoff und Bor vereinigt sind und dass die so gebildete Zusammensetzung durch eine sehr grosse Verwandtschaft mit Kalium verbunden ist.

Da meine Verhältnisse nicht gestatten, eine bessere Wage, als ich mir sie selbst aus Holz und Papier zusammensetzen konnte, oder einen passenden Apparat zu Analysen mir zu verschaffen, so bin ich ausser Stande, etwas Bestimmtes über die Verhältnisse der Elemente anzugeben; aber einige Analysen und Zersetzungserscheinungen deuten auf das Verhältniss $K_3N_6B_2$, woraus sich ergeben würde, dass während der Bereitung weder Kalium noch Stickstoff verloren wird und nichts als Kohlenoxydgas entweicht:

$$2BO_3 \text{ und } 3(N_2C_2+K)=N_6B_2K_3 \text{ und } 6CO.$$

Diese Theorie stimmt sehr nahe mit einigen Berechnungen der Menge von Ammoniak und Borsäure, welche ich erhielt, als ich die Verbindung durch Kalk- oder Kalihydrat zersetzte; sie wird dadurch bestätigt, dass nur Ammoniak entweicht und kein Bor während der Zersetzung ausgeschieden wird:

$$N_6B_2K_3 \text{ und } 9H_2O=2BO_3+3KO \text{ und } 3N_2H_6.$$

Jedoch kann es sein, dass nur 2 At. Kalium darin sind, weil man die Verbindung nur bei der Temperatur, bei welcher sich Kalium verflüchtigt, erhalten kann, woraus sich ergeben würde, dass Kalium während der Bildung frei würde. Bei der Zersetzung durch Kali- oder Kalkhydrat wird eine neue Verbindung gebildet, die möglicher Weise die ursprüngliche Verbindung, mit Sauerstoff vereinigt, enthalten kann, einigermaassen dem cyansauren Kali analog. In diesem Falle kann der durch den Wasserstoff, welcher Ammoniak gebildet hat, frei gewordene Sauerstoff in die Formel aufgenommen werden, ohne Voraussetzung, dass 3 At. Kalium vorhanden sind

($N_6B_2K_2$ und $9H_2O = 2BO_3 + 2KO$ und $3N_2H_6$ und O, welcher zu der unzersetzten Substanz gehen würde); jedoch die neue Verbindung kann Sauerstoff enthalten und ihn nicht aus dem zersetzten Wasser, sondern aus der Luft im Gefässe aufgenommen haben. Sie wird gebildet, wenn das „Borstickstoffkalium" mit Kali geschmolzen und ein Ueberschuss von Säure zur Lösung des Erhaltenen gesetzt wird; zuerst erscheint sie als eine milchige Trübung in der Flüssigkeit, aber durch fortgesetztes Sieden sammelt sich ein bedeutender Niederschlag, welcher, getrocknet, ein merkwürdig zusammenhängender fasriger Körper ist.

Beim Erhitzen vor dem Löthrohre giebt sie, ohne zu schmelzen, eine stark grüne Flamme; sie entwickelt Ammoniak in Menge mit Kalkhydrat und kohlensaurem Kali (ein Gemenge, welches ich statt Kalihydrat gebrauchte); in anderer Hinsicht verhält sie sich wie Borstickstoffkalium, ausgenommen, dass sie kein Leuchten zeigt und, wenn sie langsam oxydirt wird, eine sehr flüssige Perle bildet, welche während der Oxydation kleine Bläschen durch Entweichen von Gas austreibt. Der Körper wurde hauptsächlich bei einer unvollständigen Analyse des Borstickstoffkaliums durch Erhitzen desselben mit Kalkhydrat erhalten; nachdem das erhaltene Product in Wasser vertheilt, ein Strom von Kohlensäure hindurch geleitet und das Ganze gekocht war, blieb borsaures Kali gelöst und kohlensaurer Kalk wurde ausgeschieden, welcher durch Behandlung mit Salzsäure eine unvollkommen durchsichtige Flüssigkeit gab, und aus dieser wurde die fasrige Substanz durch lange anhaltendes Kochen ausgefällt.

Alle Versuche, das Borstickstoffkalium zu zersetzen, um hypothetischen *Borstickstoff* zu isoliren, sind bis jetzt ohne Erfolg gewesen; jedes Experiment dient als Beweis der merkwürdigen Beständigkeit der Verbindung. Die Trennung gelingt nicht durch Anwendung von oxydirenden Mitteln, denn beide, Kalium und Bor, nehmen Sauerstoff zu gleicher Zeit auf, und es werden entweder Borsäure und Kali gebildet, oder es entsteht die fasrige Substanz, welches der Fall zu sein schien, wenn Braunstein mit Bor oder Schwefelsäure als oxydirende Mittel angewandt wurden, indem nach dem Verdünnen und Einwirken auf den Rest mit einer Lösung von Oxal- und Schwefelsäure, um Borsäure und

etwas zurückgebliebenen Braunstein wegzuschaffen, ein weisser Körper, der dasselbe Ansehen und vor dem Löthrohre dieselben Eigenschaften wie jener hatte, abgeschieden wurde.

Da ich fand, dass Cyan, über ein bis zum Rothglühen erhitztes Gemisch von Borsäure und Holzkohle geleitet, kein Resultat gab, so bestrebte ich mich, als letztes Mittel, Verbindungen von Borstickstoff mit den gewöhnlichen Metallen durch Erhitzen ihrer Cyanverbindungen mit Borsäure zu erhalten, in der vollen Erwartung, dass diese Cyanverbindungen bei einer Temperatur zersetzt würden, welche zu gering sei, als dass die Desoxydation des Bors stattfinden könne. Ich war angenehm überrascht, als beim Versuche sich zeigte, dass Kupfercyanid, mit Borsäure erhitzt, eine Masse gab, welche, nachdem sie ausgewaschen war, durch Erhitzen mit einem Gemische von Kalkhydrat und kohlensaurem Kali Ammoniak entwickelte. Bleicyanid lieferte ein Product, welches nicht blos Ammoniak entwickelte, sondern auch ein Phosphoresciren vor dem Löthrohre hervorbrachte, welches nur in der Farbe von dem des Borstickstoffkaliums abwich, indem es mehr gelb und weniger grün war.

Beide dieser erhaltenen Massen waren so unrein durch den Cyanverbindungen beigemengte Oxyde, dass die Eigenschaften dieser Verbindungen der Metalle mit Borstickstoff nicht als ihnen eigen angenommen werden konnten, und sie waren nur als Beweis der Möglichkeit für die Darstellung dieser Verbindungen durch einen solchen Process werthvoll. Die vom Kupfer erhaltene Masse gab eine sehr schöne grüne Flamme vor dem Löthrohre, aber wollte nicht leuchten, und nachdem das metallische Kupfer durch Salpetersäure abgeschieden war, blieb eine Substanz zurück, welche ähnlicher der wahrscheinlich Sauerstoff enthaltenden fasrigen Verbindung als dem Borstickstoffkalium war. Quecksilbercyanid, mit Borsäure erhitzt, gab reichlich Cyan, welches mit einer grünlichen Färbung der Flamme verbrannte, und zugleich sublimirte eine kleine Menge eines weissen krystallinischen Körpers, welcher beweisen kann, dass es eine Verbindung von Quecksilber mit Borstickstoff giebt. Wenn es so ist und man könnte es in grösserer Menge erhalten, so würde diess wahrscheinlich ein Weg, zu der viel gewünschten Isolirung des Borstickstoffes sein. Das Sublimat war

löslich in Wasser und theilte diesem einen bittern Geschmack mit; die Lösung gab keinen Niederschlag mit einem Eisensalze, aber einen reichlichen weissen mit Zinnchlorür, mit Jodkalium keinen, mit essigsaurem Bleioxyd keinen, mit salpetersauren Silberoxyd einen geringen Niederschlag, der unlöslich im Ueberschusse von Säure war. Es war ferner in Alkohol löslich, aber die Lösung brannte nicht mit grüner Flamme. Mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, entwickelt es Ammoniak. Beim Erhitzen theilt es der Flamme eine grüne Färbung mit, verdampft schnell und färbt die Flamme in der nächsten Umgebung grünlich-blau.

Ein Gemisch von 1 Th. wasserfreier Borsäure, mit 2½ Th. Zinkcyanid in einem ausgefütterten Tiegel (bedeckt und gut lutirt) bis zum Weissglühen erhitzt, giebt einen weissen Körper, im Ansehen dem ähnlich, welcher aus einem Gemenge von Borsäure und Cyankalium erhalten wird. Er giebt, mit Kalkhydrat und kohlensaurem Kali erhitzt, Ammoniak in Menge und war in kaltem und warmem Wasser, in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, in Auflösung von Chlor, in Kalilauge und Ammoniak unlöslich. Er wird weder durch Chlor bei völliger Rothglühhitze, noch durch ätzendes Sublimat, noch durch Kalium oder Natrium zersetzt. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, aber in der oxydirenden Flamme erscheint eine grüne Farbe und am äussern Rande entsteht eine sehr brillante bläuliche Phosphorescenz, welche Erscheinung ebenfalls durch einfaches Tropfen in die Flamme einer Spirituslampe hervorgebracht wird. Auf geschmolzenes chlorsaures Kali gebracht, verbrennt es mit schwach-blauer Flamme. Diese Eigenschaften sind genau so, als wir sie von einer Verbindung des Zinks mit Borstickstoff, der des Kaliums analog, erwarten können. Er schien rein zu sein und wird leichter erhalten als die Kaliumverbindung, weil die Darstellung von Zinkcyanid mit grösserer Leichtigkeit zu vollziehen ist als die des Cyankaliums.

Dieser Körper ist als eine zweite Verbindung dieser Art, so wie wegen der bemerkenswerthen Schönheit des Leuchtens vor dem Löthrohre interessant; ausserdem ist er von Wichtigkeit, da er ein Mittel zur Bereitung der analogen Verbindungen anderer Metalle durch Erhitzen desselben mit deren Chloriden darbietet. Zur Weissglühhitze in einem ausgefütterten Tiegel im Verhält-

nisse von 1 At. desselben (die Zusammensetzung zu $Zn_3 N_6 B_3$ angenommen) zu 2 Atomen des Chlorids erhitzt, giebt er mit Bleichlorid einen weissen Körper, der, mit einem Gemische von Kalkhydrat und kohlensaurem Kali erhitzt, Ammoniak in Menge entwickelt und an der Spitze der Löthrohrflamme mit einem gelblich-grünen Lichte phosphorescirt; Wasser, damit gekocht, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, und wenn er vor dem Löthrohre mit Soda auf Holzkohle behandelt wird, erhält man ein deutliches Bleikügelchen und nur eine geringe Spur Zink; mit Kupferchlorid erhält man ein ähnliches Resultat als durch Zusammenschmelzen von Kupfercyanid mit Borsäure.

Chlorsilber giebt eine dem Blei ähnliche Verbindung und phosphorescirt mit gelblich-grünem Lichte. Es wird weder durch Salzsäure noch durch Chlor bei schwacher Rothglühhitze, noch durch ätzendes Sublimat zersetzt und scheint unter allen Umständen so beständig wie die übrigen zu sein, indem es sogar unverändert bleibt, wenn es in einer Röhre mit Kalium oder Natrium erhitzt wird. Mit den Chloriden des Natriums, Baryums, Strontiums, Calciums und Mangans gab es Resultate, welche Borstickstoffverbindungen dieser Metalle zu sein schienen; aber diese Experimente wurden mit kleinen Quantitäten ausgeführt, nur in der Erwartung, eine lösliche Verbindung zu finden, und da keine derselben beim Sieden mit Wasser, Kalkhydrat und kohlensaurem Kali Ammoniak entwickelte, und da das Wasser nach dem Kochen mit denselben keinen Niederschlag mit Auflösungen von Blei-, Silber-, Kupfer-, Eisenoxyd etc. gab, schloss ich auf ein negatives Resultat.

6 Th. Kieselsäure, mit 13 Th. Cyankalium zum Weissglühen erhitzt, gaben eine zerbrechliche poröse glasige Masse, welche nach sorgfältigem Auswaschen reichlich Ammoniak entwickelte, wenn sie mit Kalkhydrat und kohlensaurem Kali erhitzt wurde. Mit geschmolzenem Kali erhitzt, entwickelte sich Ammoniak in Menge. Nach Kochen mit Schwefelsäure gab es mit Kalkhydrat und kohlensaurem Kali noch Ammoniak. In der desoxydirenden Flamme schmolz es ruhig und in der oxydirenden mit Entweichen von Gasblasen.

Mit Soda gab es in der desoxydirenden Flamme eine rothe Perle, deren Farbe in der oxydirenden verschwand und

nicht wieder erhalten werden konnte. Nachdem es mit salpetersaurem Ammoniak erhitzt und gut ausgewaschen worden war, gab es mit Kalkhydrat und kohlensaurem Kali mehr Ammoniak als vorher. Hieraus sieht man, dass eine Verbindung von Silicium und Stickstoff mit Kalium, der Borverbindung analog, gebildet worden war und dass sie fast eben so beständig wie jene ist; aber da ich keinen Weg wusste, die Verbindung von Unreinigkeiten zu trennen, so kann ich für jetzt nichts Weiteres darüber sagen.

Aus den obigen Resultaten und aus wenigen zweideutigen Experimenten, welche nicht erwähnt worden sind, schloss ich, dass Verbindungen von Stickstoff mit Bor und Silicium gebildet worden waren und dass ihre chemischen Verhältnisse denen des Cyans ähnlich sind, und ich zweifle nicht, dass auch analoge Verbindungen mit Alumium, Beryllium etc. können dargestellt werden. Wir können nicht annehmen, dass die Verwandtschaft des Stickstoffes zu anderen Elementen schwach sei, weil er sich nicht mit ihnen direct verbinden will, wie durch einen Verbrennungsprocess, besonders da die jetzt bekannten Verbindungen des Stickstoffes nicht direct gebildet werden und man dennoch in vielen die Verwandtschaft grösser gefunden hatte, als man vorher vermuthete. Diese Verbindung des Bors und Stickstoffes widersteht allen Einwirkungen, ausser der des Sauerstoffes, und analoge Verbindungen mit nicht so leicht oxydirbaren Basen könnten uns als einfache Körper erscheinen. Ein Blick auf die chemische Zusammensetzung unserer Erde und Atmosphäre kann unsere Erwartung, im Mineralreiche reichlich Stickstoff zu finden, einigermaassen rechtfertigen, und dieser Punct, wenn er positiv entschieden wäre, könnte viel Licht auf den Zusammenhang der organischen und unorganischen Chemie werfen.

Meine Meinung ist auf eine sorgfältige Prüfung vieler wohlbekannter Thatsachen gegründet und beruht nicht auf diesen neuen Versuchen allein. Ich hoffe, dass, während ich meine Arbeiten fortsetze, Andere sich veranlasst sehen werden, sich diesen Forschungen anzuschliessen.

LXIII.

Ueber ein neues Doppelsalz von oxalsaurem Chromoxyd und Kali.

Von

HENRY CROFT.

(*Philosoph. Magazine and Journal of Science. Sept. 1848. p. 197.*)

Es ist bekannt, dass 1830 Wilton Turner zufällig ein Salz entdeckte, zusammengesetzt aus oxalsaurem Chromoxyd und oxalsaurem Kali. Seine sonderbaren optischen Eigenschaften sind von Brewster untersucht worden. Gregory entdeckte ebenfalls, unabhängig von Ersterem, dasselbe Salz und schlug eine bessere Methode, als die von Turner war, zu dessen Darstellung vor, welche darin bestand, dass Oxalsäure zu einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zugesetzt wurde, bis das Aufwallen aufhörte; die Lösung wurde tiefgrün oder schwarz, und beim Abdampfen schossen schöne Krystalle des schwarzen Salzes an Gregory glaubte, dass es aus 3 Aequivalenten Oxalsäure, 2 Kali, 1 Chromoxyd und 6 Wasser bestehe. Seine wahre Zusammensetzung $3(KO,C_2O_3)+Cr_2O_3, 3C_2O_3+6H_2O$ ist von Graham und Mitscherlich angegeben worden, welche auch eine Anzahl ähnlich zusammengesetzter Salze dargestellt haben.

Versuche, das schwarze Salz nach Turner's Methode darzustellen, wollten mir niemals vollständig glücken, aber ich erhielt anstatt desselben, wenn ich eine sehr concentrirte heisse Lösung des chromsauren Salzes angewandt hatte, einen rothen körnigen Niederschlag, welcher sich als ein neues Salz ergab und den Gegenstand vorliegender Notiz bildet.

Die beste Methode, es zu bereiten, ist vielleicht die oben beschriebene, nämlich eine so viel wie möglich concentrirte Lösung des chromsauren Salzes anzuwenden; in diesem Falle krystallisirt es beim Erkalten. Das ausgeschiedene Salz muss wieder in einer kleinen Menge Wasser gelöst und umkrystallisirt werden. Es ist jedoch eins der am schwersten krystallisirenden Salze; in 9 Fällen von 10 scheidet es sich in der Form eines körnigen bläulich-grauen Pulvers aus und es schien nur unter besonderen Umständen, die ich jedoch nicht

entdecken konnte, gut zu krystallisiren. Es scheint durch freiwilliges Verdampfen nicht besser als aus sehr concentrirten Lösungen zu krystallisiren. Die besten Krystalle bilden sich meistens an der Oberfläche der Lösungen; sie sind sehr kleine dreieckige Plättchen; häufen sich die Krystalle am Boden der Flüssigkeit an, so sind die Plättchen dicker, aber undeutlicher. Das Salz ist von tiefrother Farbe, sowohl im reflectirten als im durchfallenden Lichte; die Auflösung ist grün, oder selbst schwarz (wenn sie concentrirt ist) im reflectirten und roth im durchfallenden Lichte. Die Auflösung, wenn sie bis zum Kochen erhitzt worden ist, bleibt roth, was man am besten bei Kerzenlicht sieht; dasselbe ist mit der Lösung des schwarzen Salzes der Fall, welches beweist, dass das rothe Oxyd des Chroms in diesen Salzen enthalten ist und nicht durch Kochen in die grüne Modification übergeführt wird; das rothe Oxyd muss jedoch, wie bekannt ist, erst mit der Oxalsäure zusammengebracht werden, da man das schwarze Salz niemals durch Auflösen des *grünen* Chromoxyds in zweifach-oxalsaurem Kali erhalten kann.

Eine Lösung von kaustischem Kali zur Auflösung des rothen Salzes gesetzt, färbt es schön grün, aber bewirkt keinen Niederschlag, bis es gekocht wird, wobei der grössere Theil des Chromoxyds ausgefällt wird. Kohlensaure Alkalien verändern die Farbe zum Theil auf dieselbe Art, aber schlagen das Oxyd nicht so schnell nieder. Ammoniak bewirkt keinen Niederschlag, so auch Chlorcalcium nicht, wegen der Bildung von Dingler's oxalsaurem Chromoxyd-Kalk; wird nachher Ammoniak hinzugesetzt, so entsteht eine grüne Fällung, welche Chromoxyd enthält.

Dieses Salz enthält eine grosse Quantität Krystallwasser, welches durch starke Hitze ausgetrieben werden kann; dasselbe ist mit dem schwarzen Salze der Fall (Graham). Es verliert bei 100° C. 15—16 p. C., bei 200° 19 p. C. Der letzte Antheil Wasser kann nur bei 300° entfernt werden. Nahe an diesem Punct fängt es an, sich zu zersetzen, und folglich ist die Bestimmung des Wassers etwas schwierig anzustellen.

0,9986	Gr. des Salzes verloren	0,2638	Wasser	= 26,42	p. C.
0,7481	— — —	0,1965	—	= 26,27	—
0,8971	— — —	0,2532	—	= 28,22	—

Die Bestimmungen des Chromoxyds und des Kali's wurden auf folgende Art ausgeführt. Das Salz wurde bis zum Rothglühen erhitzt; hierbei muss man sorgfältig zu Werke gehen, denn das Salz besitzt die sonderbare Eigenschaft, sich mit beträchtlicher Heftigkeit (ohne Explosion) in ein grünes Pulver zu zersetzen, welches, wenn man nicht nach und nach erhitzt, aus dem Tiegel geworfen wird und so die Analyse verdirbt. Wird die Temperatur langsam erhöht, so behalten die Krystalle ihre Form, aber werden schön dunkelgrün; sobald als die Zersetzung beginnt, zerfallen sie in ein hellgrünes Pulver, welches durch stärkere Hitze braun wird. In verschlossenen Gefässen wird kohlensaures Kali gebildet; aber in einem offnen längere Zeit erhitzt, entsteht chromsaures Kali. Dieses muss durch Wasser ausgezogen, reducirt und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt werden; es ist jedoch besser, die ammoniakalische Flüssigkeit zur Trockne abzudampfen, da das Ammoniak stets einen kleinen Theil des Oxyds auflöst. Diese Methode ist der gewöhnlich angewandten (Heinrich Rose's *analytische Chemie*) vorzuziehen; die Ammoniak- und Kalisalze müssen aufgelöst, abgedampft, das Ammoniak verflüchtigt und das Kali entweder als Chlorkalium oder durch Platinchlorid bestimmt werden.

Die Oxalsäure kann durch Kochen des Salzes mit Schwefelsäure bestimmt werden, wie Prof. Graham vorschlägt.

Das Salz krystallisirt ungemein schwierig, und es glückt selten, dass eine homogene Masse zu Analysen erhalten werden kann. Die Analyse ist überdiess etwas complicirt, und daher können die Resultate nicht so genau, als wünschenswerth wäre.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Cr_2O_3 =	21,80	21,83	23,11	22,05	21,10	24,11*	
KO =	13,18	13,11	12,22	12,92			
C_2O_3 =	37,00	36,98					40,89.

Das Wasser wurde durch andere Versuche gefunden;

H_2O = 26,42 26,27 28,22.

Die wahrscheinlichste Formel ist:

$$KO,C_2O_3 + Cr_2O_3,3C_2O_3 + 12H_2O.$$

C_2O_3	4 At.	=	1811,50	38,098
Cr_2O_3	1 —	=	1003,63	21,107
KO	1 —	=	589,92	12,405
H_2O	12 —	=	1349,75	28,390
			4754,80	100,000.

Dieses ist vom schwarzen Salze dadurch verschieden, dass es 1 At. basisches oxalsaures Salz anstatt 3 At. enthält. Man kann sagen, es verhält sich zum schwarzen Salze wie die metaphosphorsauren Salze zu den phosphorsauren. Es ist daher klar, dass, wenn man 2 At. oxalsaures Kali zu 1 At. des rothen Salzes zusetzt, man das schwarze Salz erhalten muss, was wirklich der Fall ist.

2,37 Gr. rothes Salz wurden mit 1,15 Gr. oxalsaurem Kali gemischt (diess sind die atomistischen Proportionen), die Auflösung gekocht und abgedampft; sie gab 3,119 Gr. schwarzes Salz in guten Krystallen und vollkommen rein; nach der Theorie müsste es 3,070 Gr. gegeben haben. Das Gewicht des schwarzen Salzes muss gleich sein dem des rothen Salzes, plus 2 At. wasserfreiem oxalsaurem Kali, minus 6 At. Wasser. Die Uebereinstimmung des Versuches mit der Berechnung spricht für die Richtigkeit der obigen Formel, welcher man vielleicht sonst nicht so viel Vertrauen schenken könnte.

Die Constitution dieses Salzes liess mich die Theorie seiner Bildung so wie die des schwarzen Salzes betrachten, besonders da ich es bei Anwendung der bekannten Formel zur Bereitung des schwarzen Salzes stets mit anderen Körpern gemischt erhielt.

Zur Bildung des rothen Salzes aus zweifach-chromsaurem Kali werden 7 At. Oxalsäure erfordert. $KO, 2CrO_3$ und $7C_2O_3$ $= KO, C_2O_3 + Cr_2O_3$, $3C_2O_3$ und $3C_2O_3 + 3O$ oder $6CO_2$.

Durch Anwendung der zwei Substanzen in diesem Verhältnisse erhielt ich vollkommen reines rothes Salz. Es ist augenscheinlich, dass 7 At. Oxalsäure, entweder frei oder an Kali gebunden, zur Darstellung des schwarzen Salzes angewandt werden müssen. Keine der Zahlen in der gegebenen Formel zur Bereitung des schwarzen Salzes stimmt mit dieser.

Dr. Gregory giebt an: 190 Th. doppelt-chromsaures Kali, 157,5 Th. krystallisirte Oxalsäure und 517 Th. zweifach-oxalsaures Kali, d. i. 1 At. zweifach-chromsaures Kali, 2 At. Oxalsäure und 3 At. zweifach-oxalsaures Kali; bei Anwendung dieser Zahlen erhielt ich ein Gemisch von schwarzem Salze mit oxalsaurem und chromsaurem Kali.

Prof. Graham schlug vor: 1 Th. doppelt-chromsaures, 2 Th. zweifach-oxalsaures Kali und 2 Th. krystallisirte Oxalsäure. Bei diesen Verhältnissen bleibt ein grosser Theil chromsaures

Kali unzersetzt, welches, wenn 19 Gran chromsaures Salz, 23 Gran doppelt-oxalsaures Kali und 16 Gran krystallisirte Oxalsäure genommen wurden, genau noch 36 Gran krystallisirte Oxalsäure erfordert, um seine völlige Zersetzung zu bewirken, oder im Ganzen 52 Gran Oxalsäure.

Der Formel zufolge, welche ich vorschlagen würde, werden erfordert:

19 Gran zweifach-chromsaures Kali,
23 — oxalsaures Kali,
55 — krystallisirte Oxalsäure.

Wenn man die Salze in diesen Verhältnissen anwendet, erhält man blos schwarzes Salz; es ist jedoch besser, das Ganze zur Trockne abzudampfen und wieder zu lösen.

Ich war nicht im Stande, ein dazwischenliegendes Salz, nämlich $2KO, C_2O_3 + Cr_2O_3, 3C_2O_3$ zu erhalten. Dieses, wenn es besteht, muss aus 2 At. chromsaurem Kali und 8 At. Oxalsäure entstehen. Ich erhielt jedoch oxalsaures Kali und rothes Salz.

Ein ähnliches Salz mag wahrscheinlich mit Eisenoxyd bestehen, aber es krystallisirt nicht. Durch Auflösen von Eisenoxyd in vierfach-oxalsaurem Kali erhält man eine Flüssigkeit, welche zu einer braunen gummiartigen Masse eintrocknet, ohne Spuren von Krystallisation zu zeigen.

LXIV.

Ueber die Bereitung eines sehr wirksamen, an Kohlensäure reichen Eisen- oder Stahlwassers.

Von

Dr. WILIBALD ARTUS, Prof. an der Universität zu Jena.

Die Zweckmässigkeit, künstliche Bäder anzuwenden, ist bereits von den meisten Aerzten anerkannt worden und verdient um so mehr alle Beachtung, da Vielen der Besuch auswärtiger Badeorte, unzureichender Mittel wegen, unmöglich wird. Es sind auch bereits in den grösseren Städten Deutschlands solche Anstalten in's Leben getreten, um so auch dem Unbemittelten Gelegenheit zu geben, sich künstlich bereiteter Mineralwässer

zu bedienen, und man hat sich stets bei denselben des besten Erfolges zu erfreuen gehabt.

Ohne weiter sämmtliche bis jetzt künstlich bereitete und angewandte Mineralwässer anzuführen und zu erörtern, erlaube ich mir vielmehr zu bemerken, dass man in neuerer Zeit vor allen Mineralwässern den Eisen- oder Stahlwässern, welche, nebst anderen darin befindlichen Bestandtheilen, vorzüglich *Eisenoxydul*, gebunden an Kohlensäure, als den hauptsächlich wirksamsten Bestandtheil enthalten, grosse Aufmerksamkeit geschenkt und insbesondere den Gebrauch derselben empfohlen und sie auch mit dem besten Erfolge angewandt hat.

Auch sind jene Eisenwässer zum äusserlichen Gebrauche schon künstlich bereitet worden, und zu diesem Zwecke hat man die in den Officinen vorräthig gehaltenen Eisen- oder Stahlkugeln, welche als eine chemische Verbindung von weinsteinsaurem Eisenoxyduloxydkali (aber stets noch metallisches Eisen enthaltend) angesehen werden können, angewandt.

Indessen ist diese Verbindung nicht so leicht zersetzbar, das gelöste Eisen kann daher nicht so leicht von dem Organismus aufgenommen werden, und deshalb sind, wie auch schon W. Döbereiner in seiner *Anleitung, künstliche Mineralwässer zu bereiten*, bemerkt hat, diese nicht so wirksam wie diejenigen, welche, wie die natürlich vorkommenden, das Eisen im oxydulirten Zustande, an Kohlensäure gebunden, in in Wasser gelöstem Zustande enthalten.

W. Döbereiner hat daher schon mit Recht auf die Anwendung kohlensaurer Eisenbäder aufmerksam gemacht und zugleich gezeigt, dass dieselben auch künstlich bereitet werden können. Indem ich aber dieses Verfahren, welches wir in der angezeigten Schrift ausgeführt finden, umgehe, erlaube ich mir vielmehr, auf folgendes Verfahren aufmerksam zu machen, welches nicht nur ein sehr reiches kohlensäure- und kohlensaures eisenoxydulhaltiges Wasser liefert, sondern zugleich auch die aromatischen Bestandtheile des Malzes enthält.

Man kocht zu diesem Zwecke, je nachdem man ein mehr oder minder wirksames kohlensäurereiches kohlensaures eisenoxydulhaltiges Wasser bereiten will, 3 Pfd. gutes Malz mit 20 bis 25 Pfd. Flusswasser ½ Stunde lang ununterbrochen unter öfterem Umrühren und giesst die Masse durch ein Seihetuch

Hierauf wird $1\frac{1}{2}$ Pfd. ganz dünner Eisendraht *), damit er möglichst viele Berührung mit der gährenden Flüssigkeit erhält, auf einen hölzernen Dreifuss gebracht, in ein mehr hohes als weites Brühfass gesetzt und mit der oben erhaltenen durchgeseihten Malzflüssigkeit übergossen, so dass der Draht von der Flüssigkeit gleichförmig bedeckt ist; reicht die Flüssigkeit demnach nicht hin, so muss das Uebrige noch durch einen Zusatz von warmem Wasser ergänzt werden. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Hülfe eines Thermometers untersucht. Zeigt die Flüssigkeit an demselben mehr als 20° Wärme, so muss noch so viel kaltes Wasser zugesetzt werden, bis sie diesen erwähnten Wärmegrad erreicht hat. Dann werden zu dieser Flüssigkeit ungefähr 4 gewöhnliche Esslöffel gute Bierhefen zugesetzt, das Ganze wohl umgerührt, das Gefäss bedeckt, an einen mässig warmen Ort gestellt und 20 — 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen.

Durch die Berührung des Eisendrahtes mit der Flüssigkeit wird derselbe oxydirt, das gebildete Eisenoxydul löst sich in der durch das Ferment erzeugten Kohlensäure auf, gleichzeitig aber auch wird freie Kohlensäure von der Flüssigkeit absorbirt.

Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem Eisendrahte **) abgegossen, in die zum Baden bestimmte Wanne gegeben und mit der nöthigen Menge warmen Wassers vermischt, worauf der Badende die Flüssigkeit als fertiges Bad ansehen und sich nunmehr desselben bedienen kann.

Um die Bäder so eine Zeit lang fortzusetzen, wird wiederum die angegebene Menge Malz gekocht, auf den Eisendraht gegossen, mit Hefe vermischt, stehen gelassen und auf

---

*) Damit das Eisen oder vielmehr der dünne Eisendraht schneller oxydirt und von der Kohlensäure aufgelöst wird, muss der Eisendraht, ehe er mit den Malzabsude in Berührung gebracht wird, zuvörderst mit verdünnter Schwefelsäure übergossen (auf $1\frac{1}{2}$ Pfd. Wasser 1 Unze Schwefelsäure) werden, $\frac{1}{4}$ Stunde in dem angesäuerten Wasser liegen bleiben, dann herausgenommen und so lange mit Wasser abgespült werden, bis das Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird und also die letzten Spuren von Säure entfernt sind.

**) Derselbe wird nun nicht etwa als unbrauchbar bei Seite gestellt, sondern kann nunmehr fortan zur Bereitung von Bädern benützt werden.

dieselbe oben angezeigte Art so lange verfahren, als eben die Eisenbäder gebraucht werden sollen.

Das auf die erörterte Weise unter meiner Leitung bereitete Stahlbad, welches zusammen an Flüssigkeit 220 Maass betrug, wurde mit den verschiedenen Reagentien auf Eisen geprüft, und alle zeigten die bekannten Erscheinungen, durch die das Eisen charakterisirt und insbesondere nachgewiesen wird, und zwar enthielt das Bad nach einer von mir angestellten quantitativen Untersuchung den ersten Tag in einem Maasse $= 2 \times 16$ Unzen, 1,1 Gran Eisen aufgelöst. Dieser Eisengehalt vermehrte sich täglich so, dass nach Verlauf von 8 Tagen schon in jedem Maasse der Flüssigkeit 1,6 — 1,8 Gran Eisen aufgelöst war; und es lässt sich demnächst dieses als ein sehr reiches eisenhaltiges kräftiges Wasser ansehen, und in der That bestätigte sich dieses.

Es wurde bei mehreren Patienten mit dem besten und glücklichsten Erfolge angewandt. Ich nehme deshalb Gelegenheit, auf diese Bäder aufmerksam zu machen und namentlich die Anwendung dieser künstlich bereiteten Eisenwässer zu empfehlen, und diess um so mehr, da sie sich hinsichtlich ihrer chemischen Constitution den natürlichen Eisenwässern in sofern anschliessen, da sie, eben so wie diese, *freie Kohlensäure* und *kohlensaures Eisenoxydul*, nächst dem aber noch etwas *Weingeist* und die *aromatischen Bestandtheile des Malzes* enthalten, die bekanntlich schon an und für sich stärkend und heilsam auf den Organismus wirken.

Selbst zum innerlichen Gebrauche lässt sich ein sehr reiches kohlensäure- und kohlensaures eisenoxydulhaltiges Wasser dadurch bereiten, dass man in einem gläsernen Ballon etwa 1 Pfd. Zucker in 8 Pfd. Wasser von 24° auflöst und zu dieser warmen Zuckerlösung etwa 4—5 Esslöffel voll guter Bierhefe setzt, den Ballon mit einem Gasleitungsrohre versieht und das entweichende Kohlensäuregas in Wasser hineinleitet, in welchem man einen spiralförmig gewundenen Eisendraht vertheilt hatte.

Setzt man der rückständigen gegohrenen Flüssigkeit kleine Rosinen, etwas Ingber und einige Citronenschalen zu und füllt nach einigen Tagen die zum Theil abgelagerte Flüssigkeit auf Flaschen, so erhält man zugleich ein äusserst wohlschmeckendes, schäumendes und angenehm belebendes Getränk.

LXV.

Untersuchungen über die chemische Classification der organischen Substanzen.

Von

CH. GERHARDT.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Theoretischer Theil.

I.

Bei den organisirten lebenden Wesen erfolgen gleichzeitig 2 Classen von Erscheinungen. Die einen, welche man der Lebenskraft, als erster Ursache, beimisst, sind hinsichtlich der Gesetze, nach denen sie vor sich gehen, nur unvollkommen bekannt. Die anderen, welche rein chemischer Natur sind, werden immer mehr enthüllt, und unsere Kenntnisse in Betreff ihrer werden bald so genau sein, dass sie uns gestatten, ihre Gesetze zu bestimmen und alle ihre Phasen vorauszusehen.

Obwohl die beiden ersten Ursachen der organischen Erscheinungen in ihren Tendenzen so verschieden sind, so haben sie doch das gemein, dass sie beide die Materie in Bewegung setzen und sie hinsichtlich ihrer Gestalt, Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften gewisse Modificationen erleiden lassen.

Bei den lebenden Wesen halten sich diese beiden Kräfte gegenseitig im Gleichgewichte. Sie können daher nicht in derselben Richtung thätig sein, sie sind offenbar zwei entgegengesetzte Kräfte. Wenn dieser Zustand des Gleichgewichtes dauerhaft wäre, wenn die Lebenskraft niemals durch die chemischen Kräfte bezwungen würde, so weiss man ganz und gar nicht, welches das Schicksal der organisirten Wesen sein würde. Aber ohne Zweifel würde der Tod alsdann unmöglich sein, weil der Tod eben das Aufhören alles Widerstandes von Seiten des Organismus gegen die chemischen Einflüsse ist.

Indessen wird dieses Gleichgewicht nicht immer plötzlich aufgehoben. Die Störung desselben wird oft durch gewisse zufällige Ursachen mehr oder weniger begünstigt, welche in dem Organismus einen anomalen Zustand, eine Krankheit, hervorrufen und den chemischen Verwandtschaften einen localen Sieg verschaffen.

Aber ausser diesen zufälligen Ursachen der Desorganisation giebt es noch andere, welche dauernd und eben deswegen zur Lebensäusserung nothwendig sind. Das Gleichgewicht ist daher in dem Organismus niemals vollkommen. Indem es unaufhörlich unterbrochen und abwechselnd wieder hergestellt wird, erleidet es, so zu sagen, beständige Oscillationen, und sie sind es, welche das Leben charakterisiren. Die Aeusserung dieses Zustandes erfordert daher eine gewisse Differenz in der Intensität der beiden entgegengesetzten Kräfte, durch welche die Materie angeregt wird. Wären sie vollkommen gleich, so würde für die Materie eine absolute Ruhe daraus erfolgen, während eben das Leben in einem Zustande von Bewegung besteht.

Eine der chemischen Ursachen, der man den grössten Antheil bei den von der Lebensökonomie erlittenen Störungen beilegen muss, ist ohne Zweifel die Atmosphäre von Sauerstoff, in der die Pflanzen und Thiere sich befinden. Dieser Sauerstoff strebt unaufhörlich, seine Verwandtschaft zum Wasserstoffe und Kohlenstoffe der organischen Theile zu befriedigen. Daher der Ursprung gewisser vegetabilischer und thierischer Excretionen, erzeugt durch die Verbrennung der Theile, welche den Rückstand von denen ausmachen, welche die Oekonomie zur Hervorbringung der zu ihren Functionen erforderlichen Organe bildet. Daher die Kohlensäure und das Wasser, welche durch die Respiration ausgestossen werden; der Harnstoff und die Harnsäure, welche beide durch die Nieren abgeschieden werden; die Kohlensäure und das Wasser, die sich beide während des Keimens der Samen und des Reifens der Früchte entwickeln; die Kohlensäure und das Wasser, welche die Blumen beim langsamen Verbrennen der in ihren Geweben befindlichen ätherischen Oele von sich geben, welche so die Quelle ihrer Wohlgerüche werden.

Die Lebenskraft und die chemische Verwandtschaft lassen daher beide die Materie Modificationen erleiden. Sie werden aber in entgegengesetzter Richtung bewirkt, und während die erstere sich der Producte der chemischen Verwandtschaft, des Wassers, der Kohlensäure und des Ammoniaks bemächtigt, um die Holzfaser bei den Pflanzen, das Blut und die Gehirnsubstanz bei den Thieren hervorzubringen, so zerstört die chemische Verwandtschaft selbst diese Schöpfungen. Denn sobald das

Leben in ihnen erloschen ist, lösen sie sich alle in dieselben Grundstoffe auf, aus denen sie entstanden sind. Alles was lebt, alle Pflanzen, alle Thiere kehren in der That durch den Tod zu diesen chemischen Formen zurück.

Diese Wahrheit ist heut zu Tage so gut durch die Untersuchungen der neuern Chemie begründet, dass wir dabei nicht zu verweilen brauchen. Auch habe ich blos gleich anfangs die von jeder Art von Hypothese freien experimentellen Thatsachen erwähnen wollen, auf denen die Ideen beruhen, die mich bei dieser Arbeit geleitet haben.

Wenn es wahr ist, dass die organische Chemie durch ihre fast wunderbaren Fortschritte bereits eine Menge von Erscheinungen aufgeklärt, dass sie schon Licht auf die Physiologie und auf die Medicin verbreitet hat, so muss man andrerseits gestehen, dass sie noch nicht hinreichend sich selbst Rechenschaft über den Gang gegeben hat, dem sie ihre Erfolge verdankt, dass sie noch nicht im Ganzen die Verfahrungsarten analysirt hat, mit Hülfe derer es ihr gelungen ist, die zahlreichen Producte der Vegetation und der thierischen Oekonomie künstlich nachzuahmen. Und doch ist es immer derselbe Weg, den sie von nun an wird einschlagen müssen, ein Weg, zuerst auf den Versuch gegründet, wie der aller wirklichen Wissenschaften, dann auf die von der Natur selbst angewandten Verfahrungsarten. Ich will aber auch hinzusetzen, dass diese Verfahrungsarten von einer gewissen Anzahl von Chemikern überschätzt worden sind, wodurch sie veranlasst wurden, in den Lebensacten nur physische oder chemische Erscheinungen zu sehen.

Als Liebig und Wöhler die künstliche Bildung des Harnstoffes aus der Harnsäure entdeckten, so war die gelehrte Welt darüber in Bewegung. Das Erstaunen war noch grösser, als dieselben Chemiker aus der Harnsäure den in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe enthaltenen Stoff erzeugten, als Piria aus dem krystallisirten Stoffe der Weidenrinde das ätherische Oel der Blüthen der *Spiraea ulmaria* erhielt, als Dumas und Stas die Säure der Baldrianwurzel aus dem Oele bereiteten, welches sich bei der Gährung des Traubenmostes und der Kartoffeln bildet.

Bei diesen schönen Entdeckungen und so vielen anderen, durch welche die organische Chemie seit einigen Jahren berei-

cirt worden ist, könnte der, welcher nur die Thatsache der künstlichen Erzeugung betrachtete, ohne Kenntniss von den Verfahrungsarten zu haben, fast versucht werden, dem Chemiker eine übernatürliche Kraft, eine Zauberkraft beizulegen. Wenn man ihn so in seinen Retorten und Tiegeln die Schöpfungen der lebenden Natur hervorbringen sieht, so könnte man ihm in der That das Vermögen, die Metalle umzuwandeln und Gold zu machen, beilegen, was doch weniger schwierig zu sein scheint.

Aber nur ein oberflächlicher Beobachter könnte sich mit dieser thörichten Hoffnung schmeicheln.

Alle diese Nachahmungen von organischen Substanzen tragen einen gemeinschaftlichen Charakter an sich. Würdigt man ihn nach seinem wahren Werthe, so begreift man leicht, welche Wege von nun an die organische Chemie allein einzuschlagen hat, um wirkliche Fortschritte zu machen. Man wird im Stande sein, die Resultate vorauszusehen, welche unsere chemischen Verfahrungsarten uns zu hoffen gestatten.

Der Harnstoff und das Allantoïn sind Verbrennungsproducte. Die Harnsäure wandelt sich unter dem Einflusse oxydirender Agentien in diese Körper um. Wie sie werden das Spiräaöl und die Baldriansäure mit Hülfe verbrennender Agentien erhalten *). *Alle diese künstlichen Producte haben daher eine minder complicirte Zusammensetzung als die Substanzen, aus denen sie entstehen*, und diess gilt nicht allein für die eben angeführten Substanzen, sondern auch für alle künstlichen Producte unserer Laboratorien.

In der That hat man niemals aus dem Harnstoffe die Harnsäure, aus dem Spiräaöle das Salicin, aus dem Alkohol den Zucker, aus dem Holzgeist oder der brenzlichen Holzsäure die Holzfaser oder das Holz selbst erzeugt.

In dieser Hinsicht war die Chemie ganz ohnmächtig und wird, wenn meine Vermuthungen richtig sind, es immer sein. Unsere Rolle beschränkt sich darauf, zu vereinfachen und die uns von der organischen Natur dargebotenen complicirten Molecüle zu verbrennen, und die Wissenschaft muss sich in der

---

*) Siehe in dem experimentellen Theile dieser Arbeit die Bildung des Spiräaöles aus dem Salicin durch Kalihydrat, die der Baldriansäure aus dem Baldrianöle und demselben Agens.

That Glück wünschen, dass sie schon zahlreiche Verfahrungsarten besitzt, um diese Verbrennungen allmählig und fast unmerklich zu machen und um nur nach und nach den organischen Substanzen ihren Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu entziehen.

Die Lebenskraft belebt diese Producte unserer Zerstörung wieder, sie setzt aus ihnen die in unseren Laboratorien verbrannten Substanzen wieder zusammen. Sie erzeugt die Hippursäure *) aus der Benzoësäure wieder, welche unsere Agentien der Oxydation aus derselben Hippursäure erzeugen. Wir können wohl diese letztere vereinfachen, indem wir einen Theil ihrer Elemente verbrennen, aber die umgekehrte Operation ist uns niemals mit blossen chemischen Kräften gelungen. Sie ist nur durch Unterstützung der Lebenskraft möglich geworden.

Diese Thatsachen sprechen laut genug, um den Chemiker über den Gang aufzuklären, den er bei seinen Untersuchungen und besonders bei seinen Versuchen zur künstlichen Erzeugung zu nehmen hat. Ich sage es nochmals, die chemischen Kräfte sind der Lebenskraft entgegengesetzt. *Der Chemiker macht daher ganz das Gegentheil von der lebenden Natur, er verbrennt, er zerstört, er operirt durch Analyse. Die Lebenskraft allein operirt durch Synthese, sie führt das von den chemischen Kräften niedergerissene Gebäude wieder auf.*

Daher bereitet, um mich richtig auszudrücken, der Chemiker nur die chemischen Producte der lebendigen Oekonomie künstlich. Er wird gewiss niemals die Gehirnsubstanz oder die Bestandtheile des Blutes aus Substanzen erhalten, die weniger als diese complicirt sind. Aber er kann aus dem Gehirn, dem Eiweissstoffe, dem Faserstoffe die thierischen Secretionen, wie den Harnstoff, die Harnsäure u. s. w. erhalten. Ja durch Zersetzung dieser complicirten Substanzen wird es ihm gelingen, alle Körper der organischen Chemie zu erzeugen.

Folgende allgemeine Regel lässt sich daher aufstellen. Will man eine organische Substanz künstlich erzeugen, so wähle man eine complexere Substanz und bringe sie mit den verschiedenen oxydirenden Agentien, dem Kalihydrat, der Sal-

---

*) Versuche von Ure und Keller über den Genuss der Benzoësäure.

petersäure, dem wässrigen Chlor und der Chromsäure zusammen.

Betrachtet man alle organischen Substanzen von diesem Gesichtspuncte aus, so bemerkt man, dass sie allmählige und fast unmerkliche Abstufungen darbieten, so dass sie eine unermessliche Scala bilden, deren äusserste Enden einerseits oben von der Gehirnsubstanz und den anderen complexesten Substanzen, und andererseits unten von der Kohlensäure, dem Wasser und dem Ammoniak eingenommen werden, denen selbst wieder Holzgeist, Ameisensäure und von ihnen herkommende Körper vorausgehen. Eine unermessliche Menge von Stufen nimmt den Zwischenraum zwischen den beiden äussersten Enden ein. Der Chemiker, welcher seine Operationen mit Substanzen vornimmt, die sich auf den oberen Stufen befinden, *steigt die Scala herab*, indem er diese Substanzen allmählig dadurch vereinfacht, dass er sie nach einander mehreren Verbrennungen unterwirft. Die Lebenskraft dagegen *steigt die Scala hinauf*, und sie bringt aus todten Producten, aus Producten der Zerstörung des Chemikers, wieder organisirte Wesen hervor.

Es ist daher völlig wahr, dass in den lebenden Wesen unaufhörlich zwei Classen von Erscheinungen erfolgen. Die chemischen Kräfte tödten die Pflanzen und die Thiere. Sie sterben, werden zerstört, verwesen. Eine neue Generation, die ganze Vegetation bemächtigt sich ihrer Trümmer, und die Lebenskraft bildet, indem sie gegen die chemischen Kräfte kämpft und sich ihren allgemeinen Eingriffen widersetzt, von Neuem die Producte des Todes, um zuerst blos das Leben ihnen zu geben, nachher Leben, Geist und Bewusstsein.

Diese Betrachtungen leiten uns auf eine genaue Beurtheilung der Principien, auf die sich die chemische Classification der organischen Substanzen gründen muss.

Es ist allgemein bekannt, dass die Wissenschaft in dieser Beziehung noch ausserordentlich zurück ist.

In der Chemie lässt sich eine gute Classification weder auf die chemischen Charaktere der Körper, noch auf die physikalischen Eigenschaften gründen.

Die chemischen Charaktere bieten zu viel Nüancen dar und sind nicht immer bestimmt genug, um die Verbindungen zu unterscheiden. Schon den Benennungen Säure, Basis, neutraler

Körper fehlt es an aller Genauigkeit. Man kommt oft in Verlegenheit, wenn man die chemische Rolle einer Substanz zu bestimmen sucht, und gewöhnlich hilft man sich damit, dass man sagt, es ist ein Harz, ein fetter Körper, ein ätherisches Oel. Man sieht aber leicht ein, dass diese Ausdrücke ganz unbestimmt sind.

Was die chemische Zusammensetzung der Körper anbetrifft, so würde sie gewiss eine gute Basis der Classification abgeben, wenn nicht unglücklicher Weise alle organischen Substanzen dieselben Elemente enthielten.

Es bleibt daher nur noch übrig, die Classification der organischen Substanzen auf ihre *Zersetzungsproducte* zu basiren.

Mit Ausnahme einiger besonderen Fälle, in denen die Reactionen in die organischen Substanzen fremdartige Körper, wie z. B. Chlor, Brom, Metalle, einführen, oder in denen die Producte von Neuem auf ihre *ursprünglichen Typen* reducirt*) werden können, kann man sagen, dass die Verfahrungsarten des Chemikers allmählige Verbrennungen sind. Die Analyse ist die vollständige Verbrennung. Die zahlreichen Metamorphosen, welche wir die Substanzen durchlaufen lassen, ehe sie völlig verbrennen, gehen selbst nur aus fast unmerklichen Verbrennungen hervor, wobei wir diesen Substanzen allmählig ihren Kohlenstoff als Kohlensäure, ihren Wasserstoff als Wasser, ihren Stickstoff als Stickgas oder vielmehr als Ammoniak entziehen.

Wir haben gesehen, dass die organischen Körper unter einander eine unermessliche Scala bilden. Der Chemiker, indem er dieselbe hinabsteigt, indem er die Substanzen zersetzt und sie in andere umwandelt, entzieht ihnen folglich die Elemente der Kohlensäure, des Wassers und des Ammoniaks. Es kommt alsdann darauf an, zu bestimmen, nach welchem Gesetze diese Zersetzung bewirkt wird, nachher eine Uebereinkunft festzustellen, um in der Scala die Puncte zu bestimmen, auf die man alle Zersetzungen zurückführt. Diese Vereinigungspuncte werden eines Tages gänzlich verschwinden, wenn man nicht allein das allgemeine Gesetz der Zersetzungen, sondern auch die speciel-

*) Abscheidung der Säuren von ihren Salzen, Wiedererzeugung der Essigsäure aus der Chloressigsäure (Melsens) u. s. w.

len Gesetze kennen wird, welche das Gleichgewicht der verschiedenen Elemente unter einander nach ihrer Menge und ihrer Moleculärgruppirung leiten.

Daher reiht man bei einer Classification, welche die bereits bekannten Thatsachen nicht allein coordinirt, sondern die auch nothwendig alle möglichen Fälle voraussieht und sich auf Alles anwenden lässt, was die Wissenschaft noch erzeugen kann, die Körper ohne Unterschied der chemischen Rolle, die sie spielen, das heisst, nach ihrem *chemischen Zusammenhange (parenté)*, je nachdem sie durch Zersetzung aus einander entstehen. Wenn man sie auf diese Weise gruppirt, so erhält man Reihen, welche mit einander durch verschiedene Vereinigungspuncte verbunden sind. Einer und derselbe Körper, wenn er sehr complex ist, kann durch seine Zersetzungsproducte in mehrere Reihen zugleich eintreten. Aber die Reihen verzweigen sich unter einander, und man kann sagen, dass die heut zu Tage bekannten, einzelne Puncte auf einem grossen Terrain ausmachen, welche sich von Tage zu Tage durch die Fortschritte der Wissenschaft vervielfältigen. Wenn dieses Gebiet gehörig erforscht ist, so werden diese Puncte in einander fliessen, und alsdann wird man, indem man von irgend einem derselben ausgeht, voraussagen können, wohin man unter gewissen Umständen kommen wird. Wenn eine organische Substanz gegeben ist, so wird man im Stande sein, dadurch, dass man die Gesetze der Zersetzung darauf anwendet, den Vortheil vorauszusehen, den man hinsichtlich der künstlichen Erzeugung anderer Substanzen daraus ziehen kann.

Wenn die Wissenschaft den höchsten Grad der Vollkommenheit erreicht hat, so werden die Körper der organischen Chemie unter einander ein unermessliches Netz bilden, welches aus einer einzigen Reihe besteht, die mit der Gehirnsubstanz anfängt und sich mit Wasser, Kohlensäure und Ammoniak endigt.

Das sind die Principien, auf die sich eine gute Classification gründen muss, so, wie ich sie in meinen Vorlesungen aufgestellt habe. Ich hoffe, bald im Stande zu sein, die sich auf die Ordnung beziehenden Details bekannt zu machen, nach der ich die Reihen auf der organischen Scala gestellt habe.

Es mögen hier unterdessen einige Sätze folgen, welche die
emiker zu untersuchen haben.

II.

Wenn eine organische Substanz sich zersetzt, so wandelt
sich im einfachsten Falle in zwei andere Körper um, die
ht so complex sind wie sie. Man sagt alsdann, *sie zerfalle
mehrere Körper (qu'elle se dedouble)*. Dieser Ausdruck
rd gebraucht, um auf eine allgemeine Weise jede Zersetzung,
durch eine organische Substanz sich vereinfacht, ohne Rück-
ht auf die Anzahl der Producte zu bezeichnen.

Die theoretische Untersuchung derjenigen organischen Rei-
n, die am besten studirt worden sind, leitet auf folgendes
setz:

*Erster Satz. — Jede organische Substanz, welche
ter dem Einflusse eines chemischen Agens zerfällt, ent-
ckelt die Elemente C_2O_4, die Elemente H_4O_2, und N_2H_8, oder
Multiplum dieser Mengen.* Diese Elemente scheiden sich
tweder von der Substanz allein oder von der Substanz und
m zersetzenden Agens zusammen ab *).

C_2O_4, H_4O_2, N_2H_8 stellen gleiche Volumina von Kohlen-
ure, Wasserdampf und Ammoniak dar.

Alle Chemiker nehmen an, dass $N_2H_8 = 4$ Vol., 1
equivalent Ammoniak ausdrückt. Aber andererseits stellt
$O_4 = 4$ Vol., bei ihnen 2 Aequivalente Kohlensäure, und
$O_2 = 4$ Vol., auch 2 Aequivalente Wasser dar.

Nehmen wir diess als richtig an, so ist das so eben auf-
stellte Gesetz ein specieller Fall von der Theorie der Aequi-
lente, der sich blos auf die organischen Substanzen anwen-
n lässt. Ich glaube nicht, dass bei letzteren ähnliche Aus-
hmen vorkommen, und Alles berechtigt im Gegentheile zu der
nnahme, dass C_2O_4 das wirkliche Aequivalent der Kohlen-
ure, wie H_4O_2 das des Wassers ist. Die, welche unsere Mei-
ung theilen, werden das vorhergehende Gesetz nur als eine

*) Um die Untersuchung zu vereinfachen, werde ich mich nicht
it der Reaction des Chlors, des Broms u. s. w. befassen. H_2Cl_2, H_2Br_2
ellen die denen, womit wir uns beschäftigen, äquivalenten Mengen dar.

nothwendige Folge von der Theorie der Aequivalente betrachten, sonst würden sie, weil sie die Thatsachen der Erfahrung nicht wegläugnen könnten, darin eine seltsame Ausnahme sehen, deren Annahme der Vernunft gänzlich widerstreitet.

Das Aequivalent der Kohlensäure ist C_2O_4. Folgendes sind die Thatsachen, auf welche ich mich stütze:

Bildung des Benzins aus der Benzoësäure (Mitscherlich, Péligot):

$$C_{14}H_{12}O_4 = C_2O_4 + C_{12}H_{12}.$$

Benzin aus der Naphtalinsäure (Marignac):

$$C_{16}H_{12}O_8 = 2C_2O_4 + C_{12}H_{12}.$$

Cumen aus Cuminsäure (Cahours und Gerhardt):

$$C_{20}H_{24}O_4 = C_2O_4 + C_{18}H_{24}.$$

Cinnamen aus Zimmtsäure (Cahours und Gerhardt):

$$C_{18}H_{16}O_4 = C_2O_4 + C_{16}H_{16}.$$

Anisol aus Anissäure (Cahours):

$$C_{16}H_{14}O_6 = C_2O_4 + C_{14}H_{14}O_2.$$

Phenol aus Salicylsäure (Gerhardt. Siehe weiter unten den experimentellen Theil):

$$C_{14}H_{12}O_6 = C_2O_4 + C_{12}H_{12}O_2.$$

Sumpfgas aus Essigsäure:

$$C_4H_8O_4 = C_2O_4 + C_2H_8 \text{ (Dumas und Stas, Persoz).}$$

Brenzweinsteinsäure aus Weinsäure:

$$C_8H_{12}O_{12} = C_2O_4 + H_4O_2 + C_6H_8O_6.$$

Allantoïn aus Harnsäure (Wöhler und Liebig):

$$C_{10}H_8N_8O_6 + O_2 + H_4O_2 = C_2O_4 + C_8H_{12}N_8O_6.$$

Comensäure aus Meconsäure:

$$C_{14}H_8O_{14} = C_2O_4 + C_{12}H_8O_{10}.$$

Brenzmeconsäure aus Meconsäure:

$$C_{14}H_8O_{14} = 2C_2O_4 + C^{10}H_8O_6.$$

Itaconsäure aus Citronensäure:

$$C_{12}H_{16}O_{14} = C_2O_4 + H_4O_2 + C_{10}H_{12}O_8.$$

Benzmeconsäure (Brenzschleimsäure) aus Schleimsäure:

$$C_{12}H_{20}O_{16} = C_2O_4 + 3H_4O_2 + C_{10}H_8O_6.$$

Anilin aus Anthranilsäure (Fritzsche):

$$C_{14}H_{14}N_2O_4 = C_2O_4 + C_{12}H_{14}N_2.$$

Baldriansäure aus Valerol:

$C_{12}H_{20}O_2 + 3H_4O_2 = C_2O_4 + H_{12} + C_{10}H_{20}O_4$ (Gerhardt. Siehe weiter unten den experimentellen Theil).

Alkohol aus Traubenzucker:

$$C_{24}H_{48}O_{24} = 4C_2O_4 + 4C_4H_{12}O_2.$$

Orcin aus Lecanorin (Schunck):

$$C_{18}H_{16}O_8 = C_2O_4 + C_{16}H_{16}O_4.$$

Salicylsäure aus Cumarin (Delalande):

$$C_{18}H_{12}O_4 + 5H_4O_2 = 2C_2O_4 + 5H_4 + C_{14}H_{21}O_6.$$

Anthranilsäure aus Isatinsäure:

$$C_{16}H_{14}O_6 + H_4O_2 = C_2O_4 + H_4 + C_{14}H_{14}N_2O_4.$$

Niemals sieht man bei der Zersetzung einer organischen Substanz sich CO_2, C_3O_6, C_5O_{10} abscheiden. Ich erkläre diese Thatsache für allgemein. So viel ich weiss, giebt es keine gehörig dargethane Thatsache in dieser Hinsicht. Die Bildung des Benzons, des Acetons und mehrerer anderer Substanzen scheint eine Ausnahme von dieser Regel zu machen. Aber diese Ausnahme ist nur scheinbar. Wir werden sogleich sehen, wie sie sich erklären lässt.

Es giebt jedoch einen Körper, dessen Zusammensetzung, so wie die Chemiker sie heut zu Tage darstellen, dem von uns ausgesprochenen Principe entgegen ist. Es ist diess der Kohlensäureäther $= CO_2, C_4H_{10}O$. Wäre die Dichtigkeit des Dampfes dieses Körpers nicht bestimmt worden, so wüssten wir in der That von dieser Anomalie keine Rechenschaft zu geben. Wir wollen uns aber erinnern, dass diese Formel zwei Volumen Dampf entspricht, während die aller zusammengesetzten Aetherarten, mit Ausnahme des Oxaläthers*), 4 Vol. Dampf ausdrückt.

Nun stimmen aber alle Thatsachen, welche die Wissenschaft besitzt, darin überein, dass die Kohlensäure und Oxalsäure**) zweibasische Säuren sind, so dass das Aequivalent

der gasförmigen Kohlensäure ist C_2O_4

und das der trocknen Oxalsäure $C_4H_4O_8$.

Man muss folglich die Formel des Kohlensäureäthers, so wie die des Oxaläthers, verdoppeln, so dass sie 4 Vol. Dampf wie die aller zusammengesetzten Aetherarten entspricht. Es giebt übrigens noch eine andere Thatsache, welche

*) So wie der Schwefeläther des Methylens.

**) Darunter begreife ich auch die Schwefelsäure.

beweist, dass die Oxalsäure nicht eine so einfache Formel hat, wie man gemeiniglich annimmt. Bekanntlich sind die 4 Atome Sauerstoff in ihrem Aequivalente enthaltenden Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Cuminsäure, Zimmtsäure u. s. w.) alle flüchtig, ohne sich zu zersetzen. Je nachdem der Sauerstoff darin zunimmt, nimmt ihre Flüchtigkeit so sehr ab, dass die Säuren von 10 bis 12 Atomen Sauerstoff und darüber fix sind und bei der trocknen Destillation in Kohlensäure (zuweilen auch in Wasser) und in eine Brenzsäure zerfallen. Wenn das Aequivalent der Oxalsäure $C_2H_2O_4 = C_2O_3, H_2O$ wäre, so begriffe man nicht, warum sie nicht ganz flüchtig wäre, ohne sich zu zersetzen, während andere, dieselbe Sauerstoffmenge, aber weit mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende Säuren der Einwirkung der Wärme völlig widerstehen.

Nach meiner Meinung ist die Oxalsäure complexer als die Ameisensäure, und nichts beweist es besser als die Zersetzung, welche diese beiden Säuren unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure erleiden.

$$C_4H_4O_8 \text{ giebt alsdann } C_2O_4 + C_2O_2 + H_4O_2$$
$$\text{und } C_2H_4O_4 \text{ giebt } C_2O_2 + H_4O_2,$$

d. h. die Oxalsäure zerfällt in 4 Vol. Kohlensäure, 4 Vol. Kohlenoxyd und 4 Vol. Wasser. Die Ameisensäure giebt durchaus dieselben Producte *minus Kohlensäure.* Hierzu wollen wir noch setzen, dass die Oxalsäure sich selbst in der Hitze in Ameisensäure zersetzt. Es ist selbst das beste Verfahren, letztere zu bereiten. Bekanntlich erfordert die Anwendung von Zucker oder Stärke grosse Apparate und giebt niemals ein ganz reines Product. Ich gebrauche Oxalsäure, die ich innig mit sehr feinem Sande menge, und unterwerfe das Ganze der Destillation in einer gläsernen Retorte. Man braucht nur wenig Aufmerksamkeit auf die Operation zu richten, und das Product ist sehr concentrirt. Man braucht es nur ein einziges Mal zu destilliren, um ihm ein wenig noch unzersetzte Oxalsäure zu entziehen. Die sich während der Operation entwickelnden Gase bestehen in Kohlensäure und in Kohlenoxyd. Ihre Mengen sind aber nicht constant, und es scheint, dass letzteres aus der Zersetzung der Ameisensäure selbst entsteht.

Nicht allein das Aequivalent der Kohlensäure ist C_2O_4 und folglich das des Kohlenoxyds C_2O_2, sondern aus demselben Grunde ist das des Kohlenstoffes $C_2 = 150$, indem $O = 100$ ist. Wir werden selbst sogleich sehen, dass nach der allgemein angenommenen Meinung das Aequivalent des Sauerstoffes ist $O_2 = 200$, und dass das Aequivalent des Wasserstoffes 12,5 beträgt, so dass die Formeln C_2O_4 und C_2O_2 sich folgendermaassen in Aequivalente übertragen lassen:

		Atomgew. von $H = 12{,}5$.
Kohlenoxyd	CO	350
Kohlensäure	CO_2	550.

Ich bemerke hierbei, dass Regnault*) hinsichtlich des Kohlenstoffes auf ähnliche Schlüsse gekommen ist, indem er sich auf andere Betrachtungen gründete. Es giebt keinen einzigen gehörig analysirten Körper, dessen Zusammensetzung nicht mit den von mir angegebenen Thatsachen übereinstimmt.

Das Aequivalent des Wassers ist H_4O_2. — Beim ersten Blicke scheint diese Behauptung Jedermann aller Begründung zu entbehren. Aber man analysire die Reactionen, ohne eine theoretische Idee darauf anzuwenden; man vergleiche die Reactionen der Körper mit einander, die in Reaction treten, und deren, welche daraus entstehen, und man wird sich überzeugen, dass allemal, wenn bei einer Reaction Wasser hinzutritt oder sich abscheidet, es immer in dem Verhältnisse H_4O_2 geschieht.

Folgende Thatsachen sprechen für meine Meinung.

Das schwefelsaure Carbyl (Krystalle von Magnus) wandelt sich in Aethionsäure um, indem es H_4O_2 fixirt:

$$C_4H_8, 4SO_3 + H_4O_2 = C_4H_{12}O_2, 4SO_3.$$

Wird die Aethionsäure mit Wasser gekocht, so bemächtigt sie sich H_4O_2, welches Schwefelsäure mit der Hälfte der in der Aethionsäure enthaltenen Elemente dieses Körpers bildet (Magnus):

$$C_4H_{12}O_2, 4SO_3 + H_4O_2 = C_4H_{12}O_2, 2SO_3 + H_4O_2, 2SO_3.$$

Saures oxalsaures Ammoniak wandelt sich in Oxaminsäure um, wobei sich H_4O_2 abscheidet (Balard):

$$C_4H_4O_8, N_2O_6 = C_4H_4O_6. N_2H_2 + H_4O_2.$$

*) Untersuchungen über die spec. Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper. S. dies. Journal. 25. 129.

Neutrales oxalsaures Ammoniak wandelt sich in Oxamid unter Abscheidung von $2H_4O_2$ um (Dumas):

$$C_4H_4O_8, 2N_2H_6 = C_4H_4O_4.2N_2H_2 + 3H_4O_2.$$

Parabansäure wandelt sich in Oxalursäure um, wobei sie H_4O_2 aufnimmt (Wöhler und Liebig):

$$C_6N_4H_4O_6 + H_4O_2 = C_6N_4H_8O_8.$$

Sirupartige Milchsäure wird zu fester Milchsäure unter Abscheidung von H_4O_2:

$$C_6H_{12}O_4 = C_6H_8O_4 + H_4O_2.$$

Glycerin wandelt sich in Essigsäure und Ameisensäure unter Mitwirkung von H_4O_2 um (Dumas und Stas):

$$C_6H_{16}O_6 + H_4O_2 = C_2H_4O_4 + C_4H_8O_4 + H_4.$$

Die Weinsäure wird sogenannte wasserfreie Weinsäure unter Abscheidung von H_4O_2:

$$C_8H_{12}O_{12} = C_8H_8O_{10} + H_4O_2.$$

Aepfelsäure wird Maleïnsäure (Fumarsäure) unter Abscheidung von H_4O_2:

$$C_8H_{12}O_{10} = C_8H_8O_8 + H_4O_2.$$

Bernsteinsäure wird sogenannte wasserfreie Bernsteinsäure unter Abscheidung von H_4O_2:

$$C_8H_{12}O_8 = C_8H_8O_6 + H_4O_2.$$

Wasserfreie Bernsteinsäure verliert beim Erhitzen in Ammoniakgas O_2, welches sich mit H_4 von dem Ammoniak verbindet, um sich als H_4O_2 abzuscheiden:

$$C_8H_8O_6 + N_2H_6 = C_8H_8O_4 . N_2H_2 + H_4O_2.$$

Citronensäure wandelt sich in Aconitsäure um, wobei sich H_4O_2 abscheidet:

$$C_{12}H_{16}O_{14} = C_{12}H_{12}O_{12} + H_4O_2.$$

Itaconsäure wird Citraconsäure unter Abscheidung von H_4O_2:

$$C_{10}H_{12}O_8 = C_{10}H_8O_6 + H_4O_2.$$

Schleimsäure wandelt sich in Brenzschleimsäure (Brenzmeconsäure) um, wobei sie die Elemente von C_2O_4 und von $3H_4O_2$ verliert:

$$C_{12}H_{20}O_{16} = C_{10}H_8O_6 + C_2O_4 + 3H_4O_2.$$

Isatin wird Isatinsäure unter Aufnahme von H_4O_2:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + H_4O_2 = C_{16}H_{14}N_2O_6.$$

Chinasäure wandelt sich in Chinoïl um, wobei sich H_4O_2 abscheidet (Woskressensky):

$$C_{14}H_{24}O_{12} = C_{14}H_{20}O_{10}.$$

Phtalinsäure wird wasserfrei, wobei H_4O_2 abgetreten wird (Laurent): $C_{16}H_{12}O_8 = C_{16}H_8O_6$.

Durch trockne Destillation verliert das phtalinsaure Ammoniak $2H_4O_2$ und wird Phtalimid (Laurent):

$$C_{16}H_{12}O_8, N_2H_6 = C_{16}H_8O_4, N_2H_2 + 2H_4O_2.$$

Nitronaphtalinsäure wird wasserfrei unter Abtretung von H_4O_2:

$$C_{16}H_{10}(N_2O_4)O_8 = C_{16}H_6(N_2O_4)O_6 + H_4O_2.$$

Das Menthen ist Münzöl weniger H_4O_2:

$$C_{20}H_{40}O_2 = C_{20}H_{36} + H_4O_2.$$

Cetren, Amilen, Mesitylen etc. bilden sich auf dieselbe Weise.

Unter dem Einflusse des Kalihydrats zersetzt das Bittermandelöl H_4O_2 und bildet Benzoësäure:

$$C_{14}H_{12}O_2 + H_4O_2 = C_{14}H_{12}O_4 + H_4.$$

Die ätherischen Oele von *Spiraea ulmaria*, Zimmt, römischem Kümmel u. s. w. befinden sich in demselben Falle.

Das sogenannte Terpentinölhydrat bildet sich aus dem Terpentinöle (dem Oele von *Basilicum* und *Cardamomum minus*) durch Aufnahme von $3H_4O_2$ (Dumas u. Péligot):

$$C_{20}H_{32} + 3H_4O_2 = C_{20}H_{44}O_6.$$

Wir werden in dem experimentellen Theile dieser Arbeit sehen, dass der feste Borneocampher auf ähnliche Weise entsteht.

Die Campholsäure von Delalande entsteht aus dem Laurineencampher durch Aufnahme von H_4O_2:

$$C_{20}H_{32}O_2 + H_4O_2 = C_{20}H_{36}O_4.$$

Der Rohrzucker wandelt sich in Traubenzucker um, durch Aufnahme von H_4O_2:

$$C_{24}H_{44}O_{22} + H_4O_2 = C_{24}H_{48}O_{24} \ ^{*)}.$$

Die Benzilsäure entsteht aus dem Benzil durch Aufnahme von H_4O_2 (Liebig):

$$C_{28}H_{20}O_4 + H_4O_2 = C_{28}H_{24}O_6.$$

Anemonin wandelt sich in Anemonsäure (zweibasisch) um, unter Aufnahme von H_4O_2 (Fehling):

$$C_{30}H_{24}O_{12} + H_4O_2 = C_{30}H_{28}O_{14}.$$

Das Amygdalin wandelt sich in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure um, unter Hinzutreten von H_4O_2:

$$C_{40}H_{54}N_2O_{22} + 2H_4O_2 = C_{14}H_{12}O_2 + C_{24}H_{48}O_{24} + C_2N_2H_2.$$

---

*) Ich nehme hier das von Péligot und Soubeiran für den Rohrzucker vorgeschlagene Aequivalent an.

Das Amygdalin wird Amygdalinsäure, indem es H_4O_2 aufnimmt und N_2H_6 abscheidet:

$$C_{40}H_{54}N_2O_{22}+H_4O_2=C_{40}H_{52}O_{24}+N_2H_6.$$

Alkohol wandelt sich in Chlorwasserstoffäther und Bromwasserstoffäther um, unter Aufnahme von H_2Cl_2, H_2Br_2 u. s. w. und unter Abscheidung von H_4O_2:

$$C_4H_{12}O_2+H_2Cl_2=C_4H_{10}Cl_2+H_4O_2.$$

Alle zusammengesetzte Aetherarten erzeugen sich durch Vereinigung einer Säure mit den Elementen von Alkohol unter Abscheidung von H_4O_2:

$$C_4H_{12}O_2+C_4H_8O_4=C_4H_8(C_4H_8O_2)O_2+H_4O_2.$$

Man sehe weiter unten den *dritten Satz*.

Der Laurineencampher entsteht aus dem Borneocampher durch Einwirkung der Salpetersäure, während sich zugleich $2N_2O_4$ und $2H_4O_2$ abscheiden:

$$C_{20}H_{36}O_2+2N_2H_2O_6\text{*)}=C_{20}H_{32}O_2+2N_2O_4+2H_4O_2.$$

Das Naphtalen nimmt unter dem Einflusse der Salpetersäure die Elemente des Dampfes von salpetriger Säure auf, während zugleich H_4O_2 oder ein Multiplum von H_4O_2 ausgeschieden wird (Laurent):

$$C_{20}H_{16}+N_2H_2O_6=C_{20}H_{14}(N_2O_4)+H_4O_2.$$
$$C_{20}H_{16}+2N_2H_2O_6=C_{20}H_{12}(N_2O_4)+2H_4O_2$$
$$C_{20}H_{16}+3N_2H_2O_6=C_{20}H_{10}(N_2O_4)^3+3H_4O_2.$$

Dieselben Principien lassen sich auf alle unter dem Einflusse der Salpetersäure entstandenen stickstoffhaltigen Körper anwenden.

Zu allen diesen Thatsachen könnte ich noch eine Menge anderer hinzufügen; ich will mich aber darauf beschränken, einige derselben anzuführen, welche mit meiner Meinung im Widerspruche zu stehen scheinen, und zu beweisen, dass diese Ausnahmen nur scheinbar sind.

Der Aether wird allgemein als entwässerter Alkohol betrachtet. Man stellt sein Aequivalent durch $C_4H_{10}O$ dar. Ich habe schon vor 3 Jahren **) die Bemerkung gemacht, dass der Aether mit den zusammengesetzten Aetherarten nichts ge-

---

*) Ich will hierbei bemerken, dass diess die Zusammensetzung der Salpetersäure ist, so wie sie bekannt ist. N_2O_5 ist niemals abgeschieden worden.

**) *Ann. de chim. et de phys. XXII. 201.*

mein hat und dass, während der erstere als eine Art von Brenz-product betrachtet werden muss, das denen analog ist, welche die fixen Säuren geben, die zusammengesetzten Aetherarten nichts Anderes als Alkohol sind, welcher, anstatt eine gewisse Menge von Wasserstoff, den *Rückstand* der Elemente einer Säure enthält.

Nach meiner Meinung ist das Aequivalent des Aethers $C_8H_{20}O_2$ = 4 Vol. Dampf. Er bildet sich durch Zersetzung von 2 Aeq. Alkohol, welche H_4O_2 abscheiden, eben so wie das ölbildende Gas ein Product der Zersetzung von 1 Aeq. Alkohol, das schwere Weinöl und das leichte Weinöl Producte der Zersetzung einer andern Anzahl von Aequivalenten sind. Die Bildung des Aethers ist blos Sache der Temperatur. Statt ihrer tritt die des ölbildenden Gases oder öliger Substanzen ein, wenn der Operirende sich nicht in die gehörigen Umstände versetzt.

Die Bildung der wasserfreien Camphersäure scheint auch meinen Ansichten entgegen zu sein, denn die wasserhaltige Säure ist nach Malaguti und Laurent:

$$C_{10}H_{16}O_4,$$

und die wasserfreie Säure ist $C_{10}H_{14}O_3$.

Aber erinnern wir uns, dass das Aequivalent des Camphers $C_{20}H_{32}O_2$ ist. Die vorigen Formeln erklären daher die Bildung der Camphersäure nicht, und es ist bei weitem vorzuziehen, die Camphersäure als eine zweibasische Säure zu betrachten: $C_{20}H_{32}O_8$, welche sich durch die Wirkung einer Oxydation unter dem Einflusse der Salpetersäure bildet, und folglich die wasserfreie Säure durch $C_{20}H_{28}O_6$ auszudrücken. Alsdann zeigen die wasserhaltige Camphersäure und die wasserfreie Säure zu einander dieselben Verhältnisse wie die Phtalinsäure, Nitrophtalinsäure, Bernsteinsäure, alle im wasserhaltigen und wasserfreien Zustande. Eben so ist die Campherschwefelsäure von Walter $C_{18}H_{28}S_2O_{10}$.

Es giebt in der That nicht eine einzige durch Versuche gehörig dargethane Thatsache, welche meiner Meinung entgegensteht, und was am meisten für sie spricht, ist, *dass das Aequivalent des Wassers, so wie man es künftig annehmen muss, gewisse seltsame Anomalien verschwinden lässt, welche man zwischen der Theorie der Volumen, der Atomentheorie und der Theorie der Aequivalente bemerkt.* In der That be-

steht nach den beiden ersteren das Wasser aus 2 Vol. oder At. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Die Theorie der Aequivalente dagegen sagt, dass das Wasser aus gleichen Aequivalenten Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so dass 1 Vol. oder At. Sauerstoff 1 Aeq. Sauerstoff entspricht, während 2 Vol. oder At. Wasserstoff auch nur 1 Aeq. Wasserstoff entsprechen. Nach meiner Theorie ist das nach der heut zu Tage angenommenen Bezeichnung dargestellte Aequivalent des Wassers H_4O_2, aber H_4 stellt 2 Aeq. Wasserstoff und O_2 ein einziges Aequivalent Sauerstoff dar. Daher sage ich, dass das Wasser 2 Aeq. oder Atome oder Vol. Wasserstoff und 1 Aeq. oder At. oder Vol. Sauerstoff enthält. Seine Formel muss sein:

$$H_2O,$$

wenn H 12,5 und O 200 ist.

Demnach sieht man z. B., dass der Alkohol und die Essigsäure nicht von demselben Typus (weder chemischem noch mechanischem) sein können, denn der erstere Körper enthält zusammen 9 Aeq. ($C_4 = 2$ Aeq., $H_{12} = 6$ Aeq., $O_2 = 1$ Aeq.), während die Essigsäure nur 8 ($C_4 = 2$ Aeq., $H_8 = 4$ Aeq., $O_4 = 2$ Aeq. enthält.

Es fragt sich nun, welches der Beweis dafür ist, dass das Aeq. des Sauerstoffes O_2 ist, wenn das des Wasserstoffes 12,5 wiegt.

Die ersten Stoffe, welche den Pflanzen den zur Bildung der unzähligen Producte der Vegetation erforderlichen Sauerstoff darbieten, sind die Kohlensäure und das Wasser. Ich habe Versuche angeführt, welche beweisen, dass diese beiden Körper in ihrem Aequivalente eine gerade Anzahl von Sauerstoffatomen (nach der allgemein angenommenen Meinung) haben. Nun ist es aber, da alle chemischen Verbindungen und Zersetzungen in Aequivalenten erfolgen, offenbar, dass der in allen organischen Producten enthaltene Sauerstoff in unseren Formeln durch Aequivalente, d. h. durch eine gerade Atomenzahl dargestellt werden muss. Die Erfahrung steht mit diesem letztern Schlusse in völliger Uebereinstimmung, denn in allen gehörig bestimmten Reihen wird der Sauerstoff durch O_2, O_4, O_6 u. s. w. dargestellt. Man bemerkt ungerade Zahlen nur bei den

ormeln, welche Brüche von 1 Aeq. ausdrücken, oder in de-
n der schlecht analysirten Körper *).

So lange die Chemiker sich nicht gewöhnen, die Reactio-
n durch Gleichungen auszudrücken, worin die reagirenden
Körper und die erzeugten Körper genau durch ihre Aequiva-
nte dargestellt werden, so lange sie sich hypothetischer Ver-
indungen oder sogenannter wasserfreier Körper (N_2O_3, N_2O_5,
O_3, $C_4H_6O_3$, $C_{14}H_{10}O_3$) bedienen, um die Phänomene zu er-
ären, können sie nicht zur Kenntniss der allgemeinen Ge-
tze gelangen, von denen die Metamorphosen der organischen
bstanzen abhängen. Die Fragen in Betreff der Molecülär-
uppirung der Körper sind ganz unzugänglich, denn der Geist
ird niemals in das Innere des unermesslich Kleinen eindringen.
lle unsere Verfahrungsarten bei der Untersuchung lassen sich
f die Bestimmung gewisser numerischer Verhältnisse zwischen
tbregenen Elementen reduciren, und ehe man alle Gesetze
nnt, nach denen diese Verhältnisse bei der Verbindung oder
i der Zersetzung der Körper bestimmt werden, muss man auf
eoretische Speculationen Verzicht leisten, welche zu oft das
ahre den blossen Spielen der Einbildungskraft opfern.

Die Constitution der Salze, so wie alle Chemiker sie an-
nommen haben, ist nicht mehr zulässig, wenigstens in der
ganischen Chemie. Denn wenn das Aequivalent des Wassers
$_4O_2$ ist, so sieht man, dass z. B. die freie Essigsäure kein *essig-
ures Wasser* $C_4H_6O_3, H_2O$ ist, weil H_2O nur die Hälfte von
Aeq. Wasser sein würde.

Aus demselben Grunde würde das Aeq. des Bleioxyds z. B.
cht PbO, sondern Pb_2O_2 sein, oder vielmehr Pb_2O (neue Be-
ichnung O = 200). Wenn sich ein Salz durch eine Säure
d ein Metalloxyd bildet, so tauscht dieses sein Metall gegen
s Aeq. Wasserstoff der Säure aus **). Folgendes sind als-
nn die Reactionen:

---

*) Es fragt sich, warum die Formel des Stickstoffoxyduls N_2O
ur 2 Vol. Dampf ausdrückt, während die des Stickstoffoxyds N_2O_2
Vol. Dampf darstellt. Nach meiner Meinung ist das Aeq. des Oxy-
uls N_4O_2 = 4 Vol., wie die des Oxyds und des Dampfes der salpe-
igen Salpetersäure N_2O_4 ist.

**) Die einbasischen Säuren tauschen nur 1 Aeq. davon aus, die
weibasischen Säuren können 2 davon austauschen, die dreibasischen
äuren 3 u. s. w.

Für eine einbasische Säure, z. B. die Essigsäure:

$$2C_4H_8O_4 + Pb_2O_2 = 2C_4(H_6Pb)O_4 + H_4O_2.$$

Für eine zweibasische Säure, die Aepfelsäure, die Schwefelsäure:

$$C_8H_{12}O_{10} + Pb_2O_2 = C_8(H_8Pb_2)O_{10} + H_4O_2,$$

$$S_2H_4O_8 + Pb_2O_2 = S_2Pb_2O_8 + H_4O_2 \text{ **)}.$$

Man begreift leicht, dass meine Schlussweise sich auf fast alle anderen Metalloxyde anwenden lässt.

Ich sage daher, um das Vorige kurz zusammenzufassen, dass die *heut zu Tage angenommenen Zahlen, um das Aequivalent des Sauerstoffes (des Schwefels, des Selens, des Chroms u. s. w.) und des Kohlenstoffes halb zu gering angenommen sind in Vergleich mit denen, welche das Aequivalent des Wasserstoffes, einiger Metalle, des Chlors, des Broms, des Stickstoffes u. s. w. darstellen.*

Eine Menge sehr wichtiger Folgerungen geht aus den Irrthümern hervor, welche ich angegeben habe. Ich will nur diejenigen anführen, welche die organische Chemie ganz besonders interessiren.

Ich erkläre alle nach der allgemein angenommenen Bezeichnung geschriebenen Formeln für falsch, im Falle der Kohlenstoff darin nicht durch 4 theilbar ist, wenn C 37,5 ist, oder durch 2, wenn C 75 ist, oder, wenn der Sauerstoff eine ungerade Zahl ist, weil in diesen Fällen die Formeln Brüche eines Aequivalents ausdrücken würden.

Eben so behaupte ich, dass die Formeln, welche das Aequivalent eines stickstofffreien Körpers ausdrücken, eine gerade Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff (eine durch 4 theilbare Anzahl von Wasserstoffatomen) enthalten müssen, aus dem Grunde, weil das Aeq. des Wassers 2 Aeq. dieses einfachen Stoffes enthält, weil es gerade das Wasser ist, welches die hauptsächlichste Substanz ausmacht, die den zur Bildung der nicht stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe erforderlichen Wasserstoff

---

**) Das Aeq. der wasserfreien Schwefelsäure ist S_2O_6, das der wasserhaltigen Säure $S_2O_6 + H_4O_2$, oder vielmehr $S_2H_4O_8$. Betrachtet man das Aeq. des Schwefels als 402 wiegend und das des Sauerstoffes gleich 200, so ist die wasserfreie Säure SO_3 und die wasserhaltige Säure SH_2O_4.

liefert, und weil alle Verbindungen und Zersetzungen, von welcher Art sie auch sein mögen, immer durch Aequivalente bewirkt werden.

Wenn ein chemischer Stoff stickstoffhaltig ist, so kann der darin enthaltene Wasserstoff in ungerader Anzahl von Aequivalenten darin vorkommen, weil das Ammoniak selbst, die Quelle des Stickstoffes in den Pflanzen, eine ungerade Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten enthält.

III.

Die Chemie bietet mehrere Beispiele dar, bei denen die aus der Zersetzung einer organischen Substanz entstehenden Producte ein höheres Atomgewicht als diese haben. So wird z. B. das Naphtalin $C_{20}H_{16}$ aus dem benzoësauren Kalke $C_{14}(H_{10}Ca)O_4$ erhalten. Das Aceton $C_6H_4O_2$ erzeugt sich aus dem essigsauren Kalke $C_4(H_6Ca)O_4$. Ich werde aber zeigen, dass diese Verwickelung nur scheinbar ist.

Zweiter Satz. Wenn eine organische Substanz, unter zersetzende Umstände gebracht, eine solche Zusammensetzung zeigt, dass ihre Elemente dem Gesetze des Zerfallens (dédoublement) nicht Genüge leisten können, so vereinigen sich 2, 3 oder mehrere Aeq. dieser Substanz, um C_2O_4, H_4O_2 oder N_2H_6 oder ein Multiplum dieser Mengen zu erzeugen, während die zurückbleibenden Elemente in Verbindung bleiben.

Diese Art der Zersetzung zeigt sich besonders bei sehr kräftigen Reactionen, z. B. bei der trocknen Destillation.

Ich will zum Beweis die Bildung der Cyanursäure aus Harnstoff wählen.

Die Untersuchungen einer grossen Anzahl von Chemikern nehmen als Aeq. die Formel des Harnstoffes $C_2H_8N_4O_2$ an.

Man bemerkt ohne vieles Nachdenken, dass diese Substanz in der Hitze nicht ohne Dazwischenkunft der Elemente des Wassers einfache Producte erzeugen könne, in welche bei der trocknen Destillation immer die organischen Substanzen zersetzt werden. In der That enthält der Harnstoff nicht genug Sauerstoff, um mit seinem ganzen Kohlenstoffe Kohlensäure zu bilden, und wenn man selbst annimmt, dass sein Sauerstoff hinreicht, um Kohlenoxyd zu bilden, so sind doch die anderen Elemente darin nicht in den zur Bildung von Ammoniak gehörigen Ver-

hältnissen vorhanden. Es ist also im Harnstoffe zu viel Stickstoff im Verhältniss zum Wasserstoffe, zu wenig Sauerstoff im Verhältniss zum Kohlenstoffe und zum Wasserstoffe; selbst wenn die Hälfte des Stickstoffes Cyan erzeugte, so würde darin immer nicht genug Wasserstoff vorhanden sein, um Ammoniak mit der andern Hälfte des Stickstoffes und Wasser mit dem Sauerstoffe zu bilden. Auch vereinigen sich bei der trocknen Destillation des Harnstoffes mehrere Aequivalente dieses Körpers, um einerseits Ammoniak und andrerseits Cyanursäure zu erzeugen. Die Zusammensetzung dieses letztern Productes zeigt an, dass 3 Aeq. sich zersetzen.

Wenn man abzieht von:

3 Aeq. Harnstoff $= 3C_2H_8N_4O_2 = C_6H_{24}N_{12}O_6$

1 — Cyanursäure $= C_6H_6N_6O_6$,

so bleiben übrig:

3 Aeq. Ammoniak $= 3N_2H_6 = H_{18}N_6$.

Die Cyanursäure ist, so zu sagen, von dem Harnstoffe als Rückstand gelassen worden, nachdem er Ammoniak entwickelt hatte, denn es bildet sich 1 Aeq. dieses letztern Körpers auf jedes zersetzte Aeq. Harnstoff.

Eine ganz ähnliche Reaction erfolgt bei der trocknen Destillation des schwefelcyanwasserstoffsauren Ammoniaks, dessen Elemente in denselben Verhältnissen verbunden sind wie in dem Harnstoffe (oder in dem cyansauren Ammoniak). Der erste Körper enthält blos statt des Sauerstoffes Schwefel. Weil aber die Anwesenheit dieses letztern einfachen Stoffes die Verwandtschaften der anderen Bestandtheile nothwendig afficirt, so folgt, dass das schwefelcyanwasserstoffsaure Ammoniak, statt unter denselben Umständen Ammoniak zu entwickeln, Schwefelwasserstoff in Freiheit setzt.

Wenn man abzieht von:

3 Aeq. schwefelcyanwasserstoffsaurem Ammoniak $= 3C_2H_2N_4S_2, N_2H_6 = C_6H_{24}N_{12}S_6$

1 Aeq. Melam $= C_6H_{12}N_{12}$,

so bleiben übrig: $3H_4S_2 = H_{12}S_6$.

Man sieht hieraus, wie sich unser Gesetz des Zerfallens bei den Zersetzungsproducten des Melams unter dem Einflusse des Wassers (wasserhaltiger Säuren) bestätigt. Je nachdem das Melam H_4O_2 aufnimmt, entwickelt sich N_2H_6 und wird endlich in

ranursäure verwandelt, d. h. in einen Körper, welcher sich direct
rch trockne Destillation des dem schwefelcyanwasserstoffsau-
n Ammoniak entsprechenden sauerstoffhaltigen Körpers bildet.

Man kann daher zwischen folgenden Körpern eine natür-
he Reihe aufstellen:

$$
\begin{array}{llll}
 & C_6H_{12} & N_{12} & \text{Melamin,} \\
 & +H_4\ O_2 - N_2\ H_6 & & \\
\hline
 & C_6H_{10} & N_{10}O_2 & \text{Ammelin,} \\
 & +H_4\ O_2 - N_2\ H_6 & & \\
\hline
 & C_6H_8 & N_8\ O_4 & \text{Ammelid *),} \\
 & +H_4\ O_2 - N_2\ H_6 & & \\
\hline
 & C_6H_6 & N_6\ O_6 & \text{Cyanursäure.}
\end{array}
$$

Ohne Kenntniss der beiden von mir aufgestellten Sätze be-
rf es einer grossen Anstrengung des Gedächtnisses, um diese
geheure Menge von Formeln zu behalten, und man ist immer
ch nicht gewiss, das Richtige zu treffen, während man bei
höriger Anwendung unserer Principien in dieser Hinsicht eine
osse Leichtigkeit erlangt. Das Studium der organischen Che-
e wird auf eine überraschende Weise vereinfacht, und oft ge-
gt es, mit ihrer Hülfe Irrthümer zu entdecken und zu verbessern.

Folgendes ist noch ein anderes Beispiel zur Unterstützung
s vorhergehenden Satzes.

Die freie oder verbundene Essigsäure giebt unter dem Ein-
sse der Wärme bald Sumpfgas, bald Aceton. Im erstern
lle hat man:

$$C_4H_8O_4 = C_2O_4 + C_2H_8,$$

d in dem andern:

$$2C_4H_8O_4 = C_2O_4 + H_4O_2 + C_6H_{12}O_2.$$

Dieser letztere Fall tritt besonders ein, wenn ein trocknes
igsaures Salz, z. B. der essigsaure Kalk, der trocknen De-
llation unterworfen wird; denn da alsdann das in dem Salze
haltene Metall Sauerstoff zurückhält und das Salz selbst in
Aeq. nicht genug Sauerstoff enthält, um dem Gesetze des

*) Liebig giebt für diesen Körper die Formel $C_{12}H_8N_{18}O_6$; aber
ne Analysen stimmen mit der unsrigen sehr gut überein, welche
Reactionen vollkommen erklärt.

mikern angenommene ist, und dass die Constitution der Salze nach der elektro-chemischen Theorie nicht mehr zulässig sein kann?

Das Aeq. des Wassers ist H_4O_2, habe ich behauptet. Es frägt sich nun, wo dieses Aequivalent in der Salpetersäure N_2O_5, H_2O ist.

Es ist hier nicht der Ort, diese schwierige Frage zu erörtern. Bei Aufstellung der 3 Sätze hatte ich zum Zwecke, zuerst die Gesetze anzugeben, nach denen die organischen Substanzen zerfallen, nachher den Einwürfen zu begegnen, die man gegen das Princip vorbringen könnte.

Der Chemiker operirt durch Analyse, die Natur operirt allein durch Synthese.

Theorie, in Uebereinstimmung mit Versuchen, hat mich bei dieser Gelegenheit darauf geleitet, zu beweisen:

1) dass das Aeq. der Kohlensäure, so wie es von den Chemikern angenommen wird, falsch ist und dergestalt verdoppelt werden muss, dass es 4 Vol. Gas $= C_2O_4$ entspricht;

2) dass das Aeq. des Kohlenstoffes falsch ist und auf 150 $= C_2$ gesetzt werden muss;

3) dass das Aeq. des Wassers falsch ist und auf 225 $= H_4O_2 = 4$ Vol. Dampf gesetzt werden muss;

4) dass das Aeq. des Sauerstoffes im Vergleich mit dem des Wasserstoffes falsch ist. Wenn das letztere 12,5 wiegt, so wiegt das des Sauerstoffes 200;

5) dass das Aeq. des Schwefels, des Selens, so wie das ihrer Verbindungen im Vergleich mit dem des Wasserstoffes um die Hälfte zu gering ist;

6) dass das Aeq. einer grossen Anzahl von Metalloxyden verdoppelt werden muss;

7) *dass die elektro-chemische Theorie mit den chemischen Aequivalenten nicht übereinstimmt und dass die Theorie der Typen von Dumas heut zu Tage allein zulässig ist.*

Diese Schlüsse sind von zu hoher Wichtigkeit für unser ganzes wissenschaftliches System, als dass die Chemiker sie nicht einer strengen Untersuchung unterwerfen sollten.

Ich gehe jetzt zu dem experimentellen Theile dieser Arbeit über, worin man neue Thatsachen zur Unterstützung der in diesem ersten Theile aufgestellten Ansichten finden wird.

(Fortsetzung folgt.)

LXVI.

Untersuchungen über die Verdauung.

Von

BOUCHARDAT und SANDRAS.

(Im Auszug aus d. *Annales de Chim. et de Phys. Août 1842. p. 478.*)

Der hauptsächlichste Zweck unserer Arbeit ist der, den die Academie in ihrem Programme im Jahre 1825 ausgedrückt hatte. Wir haben die chemischen oder anderen Modificationen studirt, welche die unmittelbaren organischen Stoffe in den Verdauungsorganen erleiden. Wir haben vorzüglich mit denjenigen Stoffen uns beschäftigt, welche die Basis unserer Nahrungsmittel bilden.

Fibrin.

Unter den Assimilations-Nahrungsmitteln verdiente das Fibrin zuerst, unsere Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen. Unsere Versuche wurden mit Fibrin angestellt, welches aus Rindsblut ausgezogen und mit Sorgfalt gewaschen worden war.

Ein Hund wurde 36 Stunden ohne Nahrungsmittel gelassen, nachher wurde er 2 Tage lang ausschliesslich mit Fibrin genährt. Den dritten Tag, um 6 Uhr des Morgens gab man ihm 300 Gr. Fibrin, welche er sogleich verschlang. 4 Stunden nachher wurde er erwürgt.

Der Magen enthielt noch 200 Gr. Fibrin, das angeschwollen, halbdurchsichtig, weich und zum Theil seines fibrinartigen Aussehens beraubt war. Ausserdem enthielt er 50 Gr. von einer trüben Flüssigkeit, welche Lakmus stark röthete, und eine Dichtigkeit von 1017 bei + 6° C. besass. Diese Flüssigkeit wurde mit 100 Gr. Wasser und mit der Flüssigkeit des in Leinwand stark ausgepressten Fibrins gemengt.

Wir werden bald auf die Untersuchung dieser Flüssigkeit zurückkommen, welche uns einen unserer Aufmerksamkeit würdigen Gegenstand dargeboten hat.

In dem Zwölffingerdarme war eine geringe Menge von einer Substanz, welche aus einem halbdurchsichtigen Schleime von gelb-grünlicher Farbe bestand. Diese Substanz äusserte keine Wirkung auf das Lakmuspapier, sie bläute vielmehr das durch eine Säure geröthete Papier wieder. Mit Wasser verdünnt und

auf ein Filter gebracht, giebt sie eine Flüssigkeit von gelber, etwas grünlicher Farbe. Es blieb auf dem Filter eine schleimige Masse von bräunlich-gelber Farbe zurück.

Der übrige Theil des Dünndarmes zeigte eine Substanz, welche aus einem etwas grünlich-braun gefärbten Schleime bestand. Dieser Schleim wurde in Wasser gerührt und filtrirt. Die abfliessende Flüssigkeit trübte sich kaum beim Sieden. Beim Zusetzen von Salpetersäure bildeten sich grünliche Flocken.

Das *Coecum* und *Rectum* enthielten braune Excremente von dicker Consistenz, die offenbar seit langer Zeit in diesen Organen gewesen waren und der besondern Nahrung nicht zugeschrieben werden konnten.

Der Chylus wurde aus dem *Ductus thoracicus* genommen. Er war etwas gelblich, rosenfarbig und von selbst gerinnbar. Er bildete eine weisse, sehr wenig gefärbte Gerinnung, die fast ganz aus Fibrin bestand. Das Serum davon war ziemlich durchsichtig, röthlich und bläute stark das durch eine Säure geröthete Lakmuspapier. Er enthielt Eiweissstoff, kohlensaures, milchsaures und phosphorsaures Natron, kohlensauren und phosphorsauren Kalk, Chlornatrium und Chlorkalium.

Um den Werth dieser Versuche zu bestimmen, glaubten wir, die vermittelst einer ausschliesslichen Nahrung erhaltenen Resultate mit den in den Organen eines zwei Tage lang nüchtern gebliebenen Thieres enthaltenen Substanzen vergleichen zu müssen. Diese Vergleichung schien uns das beste experimentelle Mittel, um zu strengen Schlüssen zu gelangen, das beste Verfahren, die uns beschäftigende wichtige Frage zu lösen. Es fragt sich daher, welches die Veränderungen sind, die das Fibrin erleidet, um assimilirt zu werden.

Nun haben wir aber bei Vergleichung der Flüssigkeit in dem Magen unseres mit Fibrin genährten Hundes und der, welche wir erhielten, indem wir den Magen eines Hundes mit destillirtem Wasser wuschen, der getödtet wurde, nachdem er lange keine Nahrungsmittel erhalten hatte, Folgendes wahrgenommen. Die erste Flüssigkeit röthete das Lakmuspapier stark, die zweite nur wenig. Die erstere gerann in der Wärme, die zweite trübte sich kaum.

Die Flüssigkeit von der Verdauung des Fibrins fällt beim Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure reichlich

Kaliumeisencyanür. Die zweite giebt bei Anwendung dieser Reagentien keinen Niederschlag.

Es ist offenbar, dass die erstere Fibrin im Zustande der Auflösung, und dass die zweite keins enthält.

Es fragt sich, wie diese Auflösung des Fibrins in einer sauren Flüssigkeit bewirkt wurde.

Bekanntlich löst concentrirte Chlorwasserstoffsäure den Eiweissstoff eben so wie das Fibrin auf. Eben so ist es bekannt, dass alkalische Auflösungen von Fibrin oder Eiweissstoff durch dieselbe Säure gefällt werden.

Die Erfahrung hat uns eine so einfache wie unerwartete Erklärung der Auflösung des Fibrins durch die Magenflüssigkeit gegeben.

Wenn man entweder durch Schlagen von Blut erhaltenes Fibrin oder ein Stück Muskel in ihr zehnfaches Gewicht von destillirtem Wasser bringt, das eine ziemlich geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure enthält, so dass es das Lakmus kaum röthet, oder noch besser, das auf 1000 Gr. Wasser 634 Mgr. Chlorwasserstoffsäure enthält, so gerinnt nach zwölfstündigem Zusammensein, bei gewöhnlicher Temperatur, die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Das Fibrin ist aufgelöst. Wenn die Gallerte mit destillirtem Wasser verdünnt und nachher auf ein Filter gebracht wird, so geht eine Flüssigkeit durch, welche die vollständigste Analogie mit der Verdauungsflüssigkeit des Fibrins zeigt. Die erste wie die zweite gerinnt in der Wärme. Sie giebt auch mit dem Kaliumeisencyanür einen Niederschlag und, was äusserst merkwürdig ist und paradox zu sein scheint, giebt gleichfalls mit Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag, und der Niederschlag löst sich nur in einem Ueberschusse dieser Säure wieder auf.

Es wird dadurch bewiesen, dass das Auflösungsmittel des Fibrins bei der Verdauung die Chlorwasserstoffsäure ist. Wenn diese Wahrheit nicht eher entdeckt wurde, so liegt es daran, dass es schwer war, zu vermuthen, ehe die Erfahrung es bewiesen hat, dass dieselbe Säure im Zustande der äussersten Verdünnung eine Substanz auflösen, in grösserer Menge aber sie fällen, und im concentrirten Zustande sie wieder auflösen kann.

Die anderen Flüssigkeiten der Eingeweide und des Chylus boten im Vergleich mit den ihnen entsprechenden, die von einem nüchtern gebliebenen Thiere gesammelt worden waren, uns keine anderen Verschiedenheiten dar, als eine etwas grössere Menge von aufgelöstem Fibrin.

Es fragt sich jetzt, wie dieses Fibrin aufgelöst und in die Circulation gebracht wurde. Vormals würde man kein Bedenken getragen haben, zu sagen, dass es, von den Chylusgefässen absorbirt, auf diese Weise in den *Ductus thoracicus*, nachher von da in die Schlüsselbeinvene gebracht worden wäre. Es scheint uns aber jetzt einleuchtend, dass sich die Sache nicht so verhält. Wenn man Fibrin mit Safran oder Cochenille färbt, so würden die Farbstoffe in den Chylus übergehen und ihn färben. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass dies nicht der Fall ist. Hallé, Magendie und viele andere Physiologen haben diese Thatsachen aufgezeichnet.

Magendie hat ferner beobachtet, dass, wenn man einen Hund, während er Nahrungsmittel verdaut, eine gewisse Menge von mit Wasser verdünntem Alkohol verschlingen lässt und man ½ Stunde nachher seinen Chylus untersucht, man findet, dass diese Flüssigkeit keinen Alkohol enthält, während das Blut des Thieres stark darnach riecht, und dass man aus diesem Blute durch Destilliren Alkohol erhalten kann. Er bemerkte auch, dass man ähnliche Resultate erhält, wenn man den Versuch mit einer Auflösung von Campher oder anderen riechenden Körpern anstellt.

Diese Thatsachen beweisen hinreichend, dass die Getränke direct von den Mündungen der Venen absorbirt werden. Nun wurde aber bei unseren Versuchen das Fibrin in einem Zustande gänzlicher Auflösung gefunden. Wir sehen keinen Grund, anzunehmen, dass die Lösung des Fibrins eine Ausnahme machen sollte, und wir glauben, dass sie sich nicht anders als die Getränke verhalten kann.

Kleber.

Nach dem Fibrin musste natürlich der Kleber unsere Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Es ist ein Assimilations-Nahrungsmittel, dessen Gebrauch am allgemeinsten ist. Seine wesentlich nährenden Eigenschaften, die bei den Versuchen der

Gesundh.-Commission so gut dargethan worden sind, geben auch diesem Producte einen neuen Grad von Interesse.

Ein Hund wurde 24 Stunden ohne Nahrung gelassen. Nachher wurde er 2 Tage ausschliesslich mit Kleber von reinem Weizen genährt. Dieses Nahrungsmittel wurde von ihm sehr gern genommen. Den dritten Tag um 6 Uhr des Morgens wurden ihm 200 Gr. davon gegeben, die er sogleich verschlang. Um 10 Uhr wurde er erwürgt.

Der Magen enthielt 1) Kleber im Zustande eines weisslichen cohärenten Breies, der in Wasser zertheilt werden konnte; 2) eine das Lakmus stark röthende trübe Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt. Sie zeigte alle Charaktere, welche wir der Fibrinauflösung beigelegt haben. Sie gab ganz auf dieselbe Weise mit den Reagentien Niederschläge.

Das *Duodenum* enthielt schleimige Klümpchen, die gelb gefärbt waren und alkalische Reaction äusserten. Diese Substanzen so wie die, welche der übrige Theil des Dünndarmes enthielt, waren in geringer Portion vorhanden (kaum 10 Gr.) und kamen nicht von der Verdauung des Klebers her, denn ähnliche Substanzen wurden in den Därmen von nüchtern getödteten Thieren gefunden. Dieselbe Bemerkung lässt sich auf die in dem Dickdarme enthaltenen Substanzen anwenden.

Der Chylus war vollkommen analog dem, welchen man von einem nüchternen Thiere erhält. Blos seine alkalische Reaction war weit bestimmter. Wenn der Kleber mit Safran gefärbt ist, bleibt der Chylus immer farblos.

Es geht augenscheinlich aus diesen Thatsachen hervor, dass die Verdauung des Klebers ganz auf dieselbe Weise wie die des Fibrins bewirkt wird. Wie für diese Substanz ist ausserordentlich verdünnte Chlorwasserstoffsäure das Auflösungsmittel, und die aufgelöste Substanz wird sogleich von den Mündungen der Venen absorbirt. Die Verdauung des Klebers, wie die des Fibrins, beginnt im Magen und wird da auch vollendet.

Um die Richtigkeit der von uns über die Verdauungsart des Klebers gegebenen Erklärung zu beweisen, haben wir den Versuch der Auflösung dieses Stoffes vermittelst eines mit Chlorwasserstoffsäure sehr wenig angesäuerten Wassers wiederholt, und die Resultate waren durchaus dieselben wie bei dem Fibrin.

Nach 12 Stunden verlor der Kleber seine Cohärenz und zertheilte sich in Wasser. Die filtrirte Lösung ist durchsichtig, sie trübt sich in der Wärme beim Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure durch Kaliumeisencyanür.

Kurz, die Lösung des Klebers in verdünnter Chlorwasserstoffsäure verhält sich ganz wie die Auflösung des Fibrins in derselben Flüssigkeit. Der flüssige Eiweissstoff, der von selbst geronnene Käsestoff, dem die fette Substanz völlig entzogen worden ist, verhalten sich zu der sehr verdünnten Lösung der Chlorwasserstoffsäure ganz wie das Fibrin, und die Verdauung dieser Stoffe muss auf dieselbe Art bewirkt werden.

Aber das gekochte Eiweiss und das gekochte Fleisch lösen sich nicht in derselben äusserst verdünnten Säure auf. Die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure ist jedoch nöthig, um diese Substanzen aufzulösen, es bedarf aber noch der gleichzeitigen Anwesenheit einer in dem Magen der lebenden Thiere erzeugten eigenthümlichen Substanz.

Wir verweilen bei dem unterscheidenden Charakter, welchen das Fibrin und die eiweissstoffhaltigen Substanzen zeigen, dass sie sich sehr leicht in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure vor dem Kochen auflösen, und dass sie sich nicht mehr darin auflösen, wenn sie der Wirkung des siedenden Wassers unterworfen worden sind. Diess beweist, dass die Molecülärveränderung, welche in dem Eiweissstoffe beim Kochen eintritt, gleichfalls bei dem Fibrin stattfindet und als ein allgemeiner Charakter der eiweissstoffhaltigen Substanzen betrachtet werden kann. Dieser Unterschied ist gleichfalls wichtig, um das festzustellen, was uns bei der Entdeckung der Auflösung eiweissstoffhaltiger Substanzen durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure eigen ist.

Man kennt in der That seit den Versuchen von Réaumur und Spallanzani die Stärke der auflösenden Eigenschaften des Magensaftes. Prout, Gmelin und Tiedemann haben das Dasein der Chlorwasserstoffsäure in dieser Flüssigkeit dargethan. Diese letzten Beobachter haben auch bemerkt, dass die Essigsäure (Milchsäure), das essigsaure Natron (milchsaure Natron) und die verdünnte Chlorwasserstoffsäure auflösende Eigenschaften besitzen. Aber wie unrichtig ihre Kenntnisse in Be-

ung auf die auflösende Wirkung der letztern Säure waren, erhellt daraus, dass sie behaupten, das harte Eiweiss löse sich wie Fibrin auf, was nur geschieht, wenn man eine bereits concentrirte Säure anwendet. Diess ist eine völlig bekannte Eigenschaft der Chlorwasserstoffsäure, sie unterscheidet sich wesentlich von der in dieser Arbeit angegebenen.

Stärkemehl.

Von den Körpern, welche Dumas vorschlägt, Respirations-Nahrungsmittel zu nennen, hat das Stärkemehl unstreitig die grösste Wichtigkeit. Wenn man die unermessliche Menge dieses Stoffes, welche der Mensch und die Thiere, die ihm am meisten hinsichtlich der Organisation gleichen, consumiren, indem sie denselben in allen Pflanzenorganen, worin er sich vorfindet, aufsuchen, so begreift man ohne Mühe das ganze Interesse, mit dem wir uns auf Untersuchung der Modificationen gelegt haben, welche das Stärkemehl in dem Verdauungsapparate erleidet. Es zeigen sich aber grosse Schwierigkeiten, um auf eine untadelhafte Weise die Versuche über die Verdauung dieses Stoffes auszuführen. Wie man ihn auch zurichtet, gekocht oder im gallertartigen Zustande, die Hunde wollen ihn nicht anrühren, mit einer Hartnäckigkeit, welche selbst dem Hunger widersteht. Auch ist man gezwungen, entweder dieses Nahrungsmittel mit anderen zu vermengen, und alsdann verlieren die Resultate ihre Bestimmtheit, oder Gewalt zu gebrauchen, und alsdann ist der Gang der Verdauung ausserordentlich modificirt. In dieser Verlegenheit haben wir beide Verfahren versuchen müssen.

1) 150 Gr. Stärkemehl, in 200 Gr. Wasser vertheilt, wurden in den Magen eines Hundes durch die Speiseröhre gebracht, die unmittelbar unterbunden wurde. 22 Stunden nachher wurde der Hund erwürgt.

Der Magen enthielt ungefähr 10 Gr. einer trüben Flüssigkeit von gelblicher Farbe, welche das Lakmuspapier nicht röthete und vielmehr das durch eine Säure geröthete Papier wieder bläute. Wir bemerkten in den Falten des Magens ungefähr 1 Gr. eines weissen Pulvers, welches durch die Jodtinctu blau wurde und das wir an seinen chemischen und mikroskopischen Charakteren für Stärkemehl erkannten. Das Duo-

denum und der übrige Theil des Darmes enthielten eine geringe Menge eines gelblichen Schleimes, ohne Spuren von Stärkemehl.

Der Dickdarm enthielt Excremente von einer frühern Verdauung.

Der *Ductus thoracicus* gab 10 Gr. eines rosenfarbigen Chylus, der von selbst gerinnbar war und das geröthete Lakmuspapier kaum bläute.

2) 200 Gr. halbflüssige Stärkemehlgallerte wurden in den Magen eines Hundes gebracht, wie bei dem vorigen Versuche.

Die Speiseröhre wurde unterbunden und 4 Stunden nachher wurde das Thier erwürgt.

Sein Magen enthielt 60 Gr. einer Flüssigkeit von gelblicher Farbe, welche das Lakmuspapier nicht röthete.

Das *Duodenum* und der übrige Theil des Dünndarmes enthielten eine gelbliche schleimige Gallerte und Excremente von einer frühern Verdauung. 8 Gr. Chylus wurden aus dem *Ductus thoracicus* genommen. Er hatte eine etwas röthliche Farbe; seine alkalische Reaction war ausnehmend schwach.

Ehe wir uns noch weiter mit den Resultaten dieser Versuche beschäftigen, müssen wir uns darauf beschränken, hier darzuthun, dass das erzwungene Eingeben eines widerstehenden Nahrungsmittels den Gang der Verdauung völlig verändert hat. Diese Hunde, und besonders der letztere, machten nicht allein 2 Stunden und länger ausserordentliche Anstrengungen zu brechen, sondern der Magen enthielt auch, statt einer sauren Flüssigkeit, wie diess im normalen Zustande der Fall ist, eine neutrale Flüssigkeit. Die Verdauung war daher nicht regelmässig gewesen. Tiedemann und Gmelin haben schon diese Beeinträchtigung der Functionen unter dem Einflusse einer blutigen Operation bemerkt.

In diesem Zustande mussten wir daher Stärkemehl in Verbindung mit einem andern Stoffe anwenden, der das zur Erleichterung einer regelmässigen Verdauung geeignete Verlangen erregen kann. Da wir die Eigenthümlichkeiten der Verdauung des Klebers kannten, so konnten wir ohne zu grosse Nachtheile diesen Stoff mit dem Stärkemehle verbinden.

Es wurde daher ein Hund 3 Tage lang mit Brod ernährt. Er wurde 4 Stunden nach einer reichlichen Mahlzeit erwürgt.

Sein Magen enthielt 220 Gr. eines dicken grauen Breies, der das Lakmus stark röthete.

Das *Duodenum* enthielt einen flüssigen Brei von grünlichgelber Farbe, der das Lakmus noch stark röthete.

Der übrige Theil des Dünndarmes zeigte gleichfalls diesen dickern Brei, der, mit Galle und Schleim gemengt, das Lakmuspapier noch röthete. Das *Coecum* und der Dickdarm enthielten Excremente, die von den vorhergehenden Verdauungen herkamen. 6 Gr. Chylus wurden aus dem *Ductus thoracicus* gesammelt. Er war etwas röthlich, von selbst gerinnbar und bläute das rothe Lakmuspapier stark.

Wir können hier beifügen, dass wir mit grosser Sorgfalt die Substanzen untersucht haben, die in dem Magen und dem Darme eines Menschen enthalten waren, welcher an einer Unverdaulichkeit schnell gestorben war, die dadurch veranlasst wurde, dass er fast 1 Kilogr. Brod und eine grosse Menge von Kartoffeln und Suppe gegessen hatte.

Mit allen auf diese Weise erhaltenen Substanzen konnten wir zahlreiche Versuche anstellen. Ohne in das Detail aller derer, die wir angestellt haben, einzugehen, wollen wir mit Sorgfalt die beschreiben, welche uns gestatten, die vorgelegte Frage zu beantworten, nämlich die, welches die Umwandlungen sind, welche das Stärkemehl im Verdauungsapparate erleidet.

Untersuchung auf Zucker.

Die Substanzen, welche enthalten waren 1) im Magen, 2) im *Duodenum*, 3) im Dünndarme, 4) im Blute, wurden besonders mit ihrem achtfachen Gewicht rectificirtem Alkohol behandelt. Die weingeistigen Aufgüsse wurden destillirt, nachdem sie mit $\frac{1}{8}$ Wasser gemengt worden waren. Die nach dem Destilliren zurückbleibenden Flüssigkeiten wurden mit Beinschwarz entfärbt und filtrirt, nachher im Apparate von Biot in einer Röhre von 0,303 M. untersucht. Das Rotationsvermögen war constant Null. Die Flüssigkeit gab, mit Hefe vermischt, nur zweideutige Zeichen von Gährung. Diese entscheidenden Versuche wurden mit allen Flüssigkeiten wiederholt, die von der Verdauung des Stärkemehles herkamen, sowohl bei den Hunden als auch bei dem Menschen, von dem wir gesprochen haben. Sie zeigten uns alle, dass das Stärkemehl unter

dem Einflusse der Verdauung sich gewöhnlich nicht in Zucker umwandelt. Gmelin und Tiedemann sind zu verschiedenen Resultaten gelangt. Liest man aber das Detail ihrer Versuche mit Aufmerksamkeit, so kann man die Frage aufwerfen, ob nicht der Zucker durch die Einwirkung der Hefe auf die von ihnen untersuchten Extractivstoffe erzeugt worden war. Mit dem Apparate von Biot kann die Aufgabe mit Bestimmtheit gelöst werden.

Untersuchung auf lösliches Stärkemehl.

Nachdem die sowohl in dem Magen als in dem Dünndarme enthaltenen Substanzen durch Alkohol gefällt worden waren, wurden die in diesem Auflösungsmittel unlöslichen Rückstände mit destillirtem kaltem Wasser behandelt. Man erhält auf diese Weise schwach gefärbte Flüssigkeiten, die mit dem Apparate von Biot, in einer Röhre von 0,310 M. untersucht, kein Anzeichen von Rotationsvermögen gaben.

Diese Flüssigkeiten wurden abgedampft. Sie machten nach dem Abdampfen eine sehr geringe Menge eines etwas braun gefärbten Extractes aus, die wie eine schleimige zähe Flüssigkeit sich in Fäden ausziehen liess. Seine Auflösung in Wasser färbte sich durch Jodtinctur nicht blau. Sie gab mit dem Galläpfelaufgusse reichliche Niederschläge, welche verschwanden, wenn die Flüssigkeiten erwärmt wurden, und beim Erkalten wieder erschienen.

Nach allen diesen Thatsachen scheint es erwiesen zu sein, dass während der Verdauung des Stärkemehles sich kein Dexrin erzeugt.

Untersuchung auf Milchsäure.

Wir haben die Anwesenheit der Milchsäure in den Flüssigkeiten des Magens der der Stärkemehldiät unterworfenen Thiere durch folgende Mittel untersucht. Die Flüssigkeiten, worin wir vergebens den Zucker aufgesucht hatten, wurden bis zur Sirupsconsistenz abgedampft. Der Rückstand wurde von Neuem mit Alkohol behandelt. Die weingeistigen Flüssigkeiten wurden mit Kreide gesättigt und der Alkohol im Wasserbade abdestillirt.

Der Rückstand wurde in siedendem Wasser aufgelöst. Der milchsaure Kalk krystallisirte. Es wurde die Milchsäure durch

Oxalsäure davon abgeschieden und nachher das so charakteristische milchsaure Zinkoxyd bereitet.

Wir haben immer eine weit beträchtlichere Menge von Milchsäure nach Stärkemehl wahrnehmen können, als wenn das Thier, ohne Nahrungsmittel zu sich zu nehmen, oder nach dem Einnehmen von Fibrin oder Kleber getödtet worden war. Es scheint uns demnach erwiesen, dass bei der Verdauung das Stärkemehl in Milchsäure oder ein milchsaures Salz umgewandelt wird, welches lauter in Wasser lösliche Verbindungen sind die, so wie die Getränke, unmittelbar von den Mündungen der Venen absorbirt werden können und nicht erst vermittelst der Chylusgefässe und durch den *Ductus thoracicus* in die thierische Oekonomie zu kommen brauchen, wie man bisher angenommen hat.

Wirklich bot die Analyse des Chylus eines nüchternen Thieres, verglichen mit der eines nach dem Geniessen von Stärkemehl getödteten, nicht den geringsten Unterschied dar. Wir haben in diesem Chylus mit Sorgfalt die Anwesenheit des löslichen Stärkemehles aufgesucht, ohne ein Anzeichen davon finden zu können. Wir haben bemerkt, dass der Chylus bei den Hunden, denen das Stärkemehl in den Magen hineingebracht worden war, fast neutral, dagegen bei dem mit Brod genährten Thiere merklich alkalisch sich zeigte. Es scheint uns erwiesen, dass die Producte des Stärkemehles zur Bildung des Chylus nichts beitragen, wofern man nicht die Existenz der mysteriösen Umwandlungen des Stärkemehles in eiweissstoffhaltige Substanzen annehmen will, die für wahr anzunehmen man heut zu Tage durchaus nicht berechtigt ist.

Fett.

Die Fette spielen eine wichtige Rolle bei der Ernährung des Menschen und der fleischfressenden Thiere. Es ist daher sehr interessant, die Art kennen zu lernen, nach der diese Stoffe assimilirt werden.

Ein Hund wurde 3 Tage lang mit Schweinefett genährt. Den dritten Tag wurde er erwürgt, einige Stunden nachdem er eine ziemlich reichliche Kost zu sich genommen hatte.

Sein Magen enthielt 160 Gr. in der Kälte festes Fett un 25 Gr. einer trüben Flüssigkeit, welche das Lakmus stark rö-

thete. Diese Flüssigkeit trübte sich nach dem Filtriren kaum in der Wärme. Sie gab bei der Destillation Chlorwasserstoffsäure. In dem *Duodenum* findet man ungefähr 12 Gr. eines gelblichen emulsiven Breies mit neutraler Reaction, der bei der Behandlung mit Aether eine beträchtliche Menge von weissem Fette giebt.

Der Dünndarm enthielt ungefähr 40 Gr. dieses emulsiven Breies, gemengt mit Schleim. Dieses Gemenge äusserte auf das Lakmuspapier keine merkliche Wirkung. Aether entzog ihm gleichfalls eine beträchtliche Menge von Fett.

Die Dickdärme enthielten Excremente von bräunlich-gelber Farbe, die bei der Behandlung mit Aether gleichfalls Fett gaben. Der *Ductus thoracicus* hatte einen weissen milchigen Chylus. Dieser Chylus hatte diese Farbe und dieses Aussehen weit deutlicher als bei unseren anderen Versuchen. Bei der Behandlung mit Aether in der Wärme zogen wir daraus eine sehr beträchtliche Menge von einem fetten Körper.

Die vorhergehenden Versuche beweisen, dass die Verdauung und die Assimilation des Fettes auf keine Weise in dem Magen bewirkt werden. Es erleidet darin keine Umwandlung. In dem *Duodenum* erleidet dieser Stoff die Modificationen, welche seine Absorption erleichtern müssen. Diese Modificationen sind sehr einfach. Die fetten Substanzen mengen sich mit der Galle und dem pankreatischen Safte, zertheilen sich und werden zu einer Emulsion, ohne ihre chemische Natur zu verändern. Wenn sie Margarinsäure und Oleinsäure im freien Zustande enthalten, so werden diese Säuren durch das in dem pankreatischen Safte und besonders in der Galle enthaltene Alkali gesättigt.

Sobald die Fette durch die Galle und den pankreatischen Saft zu Emulsionen geworden sind, werden sie sogleich von den Mündungen der Chylusgefässe absorbirt, von da in den *Ductus thoracicus* gebracht und dem Chylus beigemengt. Die Analyse des Chylus der mit fetten Körpern genährten Thiere liess uns in dieser Hinsicht keinen Zweifel übrig. Diese Absorption dauert in dem ganzen Verdauungscanale fort, und wenn die Menge des fetten Körpers zu beträchtlich ist, so wird er mit den Excrementen ausgeworfen.

Schlüsse.

Wir glauben aus diesen Thatsachen folgende Schlüsse ziehen zu können:

1) Bei der Verdauung besteht die Function des Magens bei den eiweissstoffhaltigen Substanzen (Fibrin, Eiweissstoff, Käsestoff, Kleber) darin, sie vermittelst der Chlorwasserstoffsäure aufzulösen.

2) Diese Säure reicht hin, wenn sie bis auf ein halbes Tausendtheil verdünnt ist, zur Auflösung der gefällten Substanzen, sobald sie roh sind. Sind sie aber gekocht, so löst die verdünnte Chlorwasserstoffsäure sie nicht mehr in unseren Glasapparaten auf, und wenn man sie in dem Magen lebendiger Thiere aufgelöst findet, so liegt der Grund darin, dass alsdann in dem Magen derselben etwas Anderes vorgeht als eine blosse Auflösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Nur scheint die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure immer unerlässlich.

3) Bei den eiweissstoffhaltigen Substanzen erfolgt die Verdauung und die Absorption fast ausschliesslich in dem Magen, da der übrige Theil des Darmes fast nichts mehr von dieser Auflösung darbietet, welche, wie erwähnt wurde, in dem Magen in so reichlicher Menge vorhanden ist.

4) Auch erfolgt in dem Magen die Auflösung des Stärkemehles. Dieser Stoff scheint uns im gewöhnlichen Zustande sich nicht in Zucker umzuwandeln. Es ist uns nicht hinreichend bewiesen, dass er in den Zustand löslicher Stärke übergeht. Seine Umwandlung in Milchsäure betrachten wir als erwiesen.

5) Die Absorption dieses Theils der Nahrungsmittel hat uns nicht so ausschliesslich auf den Magen beschränkt zu sein geschienen wie die von der Auflösung eiweissstoffhaltiger Substanzen, was mit den eigenthümlichen Einrichtungen der Därme bei den nicht fleischfressenden Thieren in Uebereinstimmung wäre.

6) Das Fett wird in dem Magen nicht angegriffen. Es geht im Zustande der Emulsion in das *Duodenum* über, vermittelst der von der Leber und dem Pankreas gelieferten Alkalien. Diese Emulsion findet sich in dem ganzen übrigen Darme in reichlicher Menge vor.

Alle diese einfachen und genauen Thatsachen, welche wir bei unseren Versuchen sorgfältig von einander geschieden haben, zeigten sich uns mit allen Charakteren absoluter Gewissheit. Folgendes ist auch eine schlagende Thatsache, die wir beobachtet haben.

7) Der Chylus schien uns etwas reichlich, aber ähnlich zu sein bei nüchtern getödteten Thieren und bei denen, welche wir mit eiweissstoffhaltigen Substanzen und Stärkemehl genährt hatten. Er zeigte nur bei denen einen merklichen Unterschied, welche wir mit Fett genährt hatten. Dieser Stoff befand sich in beträchtlicher Menge darin. Diess sind die Thatsachen, welche wir kurz zusammenfassen konnten. Es sei uns jetzt verstattet, daraus die wahrscheinlichsten Folgen abzuleiten.

Eine eben so einfache wie rationelle Theorie der Verdauung würde aus dem, was wir gesehen haben, hervorgehen. Indem wir sie darlegen, wollen wir zugleich zeigen, wodurch sie sich von den bisher vorgeschlagenen Theorien unterscheidet.

Man nimmt allgemein an, dass die in den Magen gebrachten Nahrungsmittel in eine gleichartige breiartige graue süssliche unschmackhafte, etwas saure Substanz umgewandelt werden, welche einige Eigenschaften der Nahrungsmittel beibehält und welche man *Chymus* nennt. Man nimmt an, dass dieser Chymus, auf diese Weise ausgearbeitet, in den Dünndarm gelangt, wo er von den Mündungen der Chylusgefässe absorbirt und in Chylus umgewandelt wird.

Wir glauben, dass unsere Versuche an die Stelle dieses von den Physiologen ersonnenen Chymus etwas Wirkliches gesetzt haben.

Wir glauben, dass das, was man *Chymus* genannt hat, ein aus den Rückständen der nicht aufgelösten Nahrungsmittel bestehendes Gemenge ist, dessen Auflösung in den Windungen der Därme langsam fortdauern kann, von Excretionen der Drüsen und der Schleimhäute, bestimmt, später die Excremente zu bilden, und nicht ein besonderer, zur Assimilation bereiteter Brei.

Von dem Chylus hat man bisher angenommen, dass die zuerst in dem Magen aufgelösten, nachher gefällten und in Chymus verwandelten Nahrungsmittel sehr zertheilt oder von Neuem aufgelöst, in den Chylus übergingen. Aber das gefärbte Fibrin gab keinen gefärbten Chylus.

Der während der Verdauung des Stärkemehles gesammelte Chylus hat fast dieselbe Zusammensetzung wie der, welchen man während einer Verdauung des Fibrins sammelt.

Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die eiweissstoffhaltigen Nahrungsmittel (das Fibrin, der Käsestoff, der Kleber, der Eiweissstoff), dass ferner die stärkemehlhaltigen Nahrungsmittel nicht in Chylus umgewandelt werden, wie man bisher angenommen hat.

Es fragt sich daher, welches die Rolle des Chylusapparates und des Chylus ist, der während der Verdauung unstreitig in reichlichster Menge erzeugt wird.

Die Erfahrung scheint auch in diesem Stücke dafür zu sprechen, dass die Mündungen der Chylusgefässe bestimmt sind, die von der Galle in Emulsionen verwandelten fetten Nahrungsmittel zu absorbiren. Aber darauf darf sich sehr wahrscheinlich die Rolle einer so wichtigen Erzeugung, wie die des Chylus ist, nicht beschränken, und folgendes ist die Erklärung, welche wir glauben aus den beobachteten Thatsachen vermuthen zu können.

Wenn Appetit erweckende Nahrungsmittel einem nüchternen Thiere gereicht und von ihm aufgenommen worden sind, so beginnt sogleich eine vorbereitende Arbeit. Der Speichel fliesst in die Mundhöhle reichlich, eben so der Magensaft in den Magen. Wenn aber der Magensaft unter dem Einflusse der durch eine angenehme Speise erregten Esslust und durch ihre Anwesenheit im Magen erzeugt worden ist, so enthält er sehr beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoffsäure und Milchsäure. Diese Säuren werden offenbar durch die Zersetzung der Salze geliefert, welche die thierische Oekonomie enthält, des Chlornatriums und des milchsauren Natrons.

Wenn wir nun aber einerseits die Bildung von Säuren darthun, so müssen wir andrerseits ein alkalisches Product finden, und die Beobachtung lehrt uns, dass, während die Abscheidung der Chlorwasserstoffsäure und der Milchsäure in dem Magen bewirkt wird, die Unterleibsdrüsen für die Chylusgefässe und den *Ductus thoracicus* einen Chylus bereiten, dessen alkalische Beschaffenheit um so bestimmter ist, je mehr sich die Säurebildung in dem Magen entwickelt hat. Dieser Chylus, welcher nicht mehr durch die Umwandlung und die Absorption der Nah-

rungsmittel erzeugt wird, sondern durch eine wirkliche Secretion, mengt sich mit dem Blute, um die zur Auflösung der Nahrungsmittel unerlässliche Säure völlig zu neutralisiren. Dieser einfache Gang würde gestatten, dass das Blut beständig wieder ersetzt wird, ohne seine Natur merklich zu verändern.

Nachschrift.

Von

Dr. C. G. LEHMANN.

Die vorstehenden Untersuchungen, wenn auch an sich nicht uninteressant, werden doch für deutsche Physiologen und Chemiker nur wenig Neues darbieten, zumal da sie uns über das wahre Wesen der Verdauung immer noch sehr im Dunkeln lassen. Wir erlauben uns, nur auf einzelne Puncte aufmerksam zu machen. So scheinen die Herren Verfasser völlig unbekannt gewesen zu sein, einerseits mit den Untersuchungen Valentin's und Anderer über die aus Lösungen der Proteïnverbindungen zu erhaltenden makrolytischen und mikrolytischen Niederschläge, so wie andererseits mit Schwann's, Pappenheim's und Wasmann's Untersuchungen, welche ganz zu denselben Resultaten über die Lösungskraft freier Salzsäure bei natürlicher und künstlicher Verdauung geführt haben. Es wäre wohl im Gegentheile zu wünschen gewesen, dass sie die von Hünefeld und Anderen gegen das Vorkommen und jene Wirksamkeit freier Salzsäure bei der Magenverdauung nicht ohne Grund geltend gemachten Zweifel etwas näher beleuchtet hätten. Die Gegenwart freier Säure oder selbst freier Salzsäure im dem Destillate der Flüssigkeit beweist ersichtlich noch nicht, dass in der Magenflüssigkeit Salzsäure das verdauende Princip sei, trotz des Gegenversuches, dass verdünnte Säure Fibrin, Albumin u. s. w. aufzulösen im Stande ist. Dieser Gegenstand ist ja von Pappenheim, Hünefeld und Wasmann weitläufig besprochen worden.

Die über die Verdauung des Stärkemehles angestellten Versuche nehmen besonders deshalb ein grösseres Interesse in Anspruch, weil Liebig in seinem an geistvollen Ansichten so reichen Werke das Vorkommen von Milchsäure im thierischen Organismus (*Chemie in Anwendung auf Physiologie und Pathologie, S. 114*) stark bezweifelt. Obgleich Ref. in Bezug

auf die Bildung von Milchsäure völlig der Ansicht der Hrrn. Verff. ist, so glaubt er doch nicht, dass die Umwandlung von Stärkemehl in Milchsäure bei *normaler* Verdauung durch deren Versuche mit absoluter Gewissheit dargethan ist. Denn abgesehen davon, dass nach dem analytischen Verfahren der Herren Verfasser wenigstens nicht die Unmöglichkeit der Milchsäurebildung in der aus dem Magen entfernten Flüssigkeit dargethan ist, könnte man gewiss nicht ganz ohne Grund den Ansichten der Verfasser entgegnen, dass der Versuch einer Fütterung fleischfressender Thiere mit völlig stickstofffreier Nahrung für die normale Verdauung nicht genügend beweisend sein könnte. Ref., der nächstens seine Versuche über Verdauung zu veröffentlichen gedenkt, ist dagegen völlig überzeugt von der Milchsäurebildung bei der Verdauung von Stärkemehl und Zucker; er erlaubt sich z. B. in dieser Hinsicht vorläufig nur eine Thatsache mitzutheilen, dass man im Inhalte des *Duodenum* von Pferden, sie mögen mit Hafer und Heu oder mit reinem Stärkemehl gefüttert worden sein, unmittelbar nach der Tödtung milchsauren Kalk findet, wenn man die mit Alkohol ohne weiteres gemischte und gekochte Flüssigkeit des *Duodenum* filtrirt und erkalten lässt. Gegen der Herren Verfasser Beobachtung, dass sich kein Zucker erst aus dem Stärkemehl bilde, muss Ref. bemerken, dass er im Magen und Dünndarme pflanzenfressender Säugethiere und Vögel immer Zucker gefunden hat, während er andrerseits öfter beobachtete, dass bei der sogenannten Milchgährung Stärkemehl sich unmittelbar in Milchsäure metamorphosirte.

Die von den Herren Verfassern aus ihren Beobachtungen gezogenen Schlüsse für die Physiologie der Verdauung und Chylification dürften den deutschen Physiologen wenigstens nicht völlig neu erscheinen und überdiess doch noch manche Modificationen erleiden. Dass z. B. bei der Verdauung von dem Magen aus bereits einmal aufgelöstes Fibrin, Albumin u. s. w. unmittelbar in die Säftemasse übergehe, wird wohl Niemand läugnen, allein dass das meiste Fibrin schon durch den Magen dem Blute zugeführt werde, dagegen sprechen nicht nur die Beobachtungen mehrerer deutschen Physiologen, z. B. nur Scheerer's Versuch, wonach durch Magensaft verdünntes Muskelfleisch erst auf Zusatz von Galle in Eiweiss umgewandelt wird,

sondern auch die Thatsache, dass bei vielen Thieren, z. B. bei Pferden (ihres höchst callösen Magens wegen), so wie auch bei Menschen (die bei sogenanntem Magenkrebs oft lange Zeit, Jahre hindurch, verhältnissmässig gut verdauen) die Magenverdauung und Absorption nur höchst gering oder gleich Null ist. Dass übrigens die Chylusgefässe nicht der nothwendige und einzige Weg sind, den die aufgelösten und metamorphosirten Nahrungsstoffe nehmen müssen, und dass also der Chylus nicht die unmittelbar aufgesogene aufgelöste Speisemasse sei, darüber sind wohl unsere grössten deutschen Physiologen einverstanden. E. H. Weber, Johannes Müller und Valentin haben theils in öffentlichen Vorträgen, theils in besonderen Abhandlungen diese Ansicht längst aufgestellt und bewiesen (Müller's *Archiv 1839. S. 178.* Rud. Wagner's *Handwörterbuch der Physiologie. I. 447*).

Es ist eigentlich Sache jedes naturwissenschaftlichen Journals, so weit als möglich zu prüfen, in wiefern aufzunehmende Beobachtungen und Abhandlungen mit den vielleicht in einem andern Lande erlangten Resultaten in Einklang stehen oder überhaupt als neu anzusehen sind, um nicht kritiklos die heterogensten Dinge, Altes und Neues, unter einander zu würfeln, und nur in diesem Sinne geschah es, dass die Redaction dem Ref. den Auftrag ertheilte, der Abhandlung von Bouchardat und Sandras die vorstehenden Worte beizufügen, die durchaus nicht im Stande sein können, den schönen Versuchen und wirklich geistreichen Schlussfolgerungen der Herren Verfasser den geringsten Eintrag zu thun.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1842.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XXV—XXVII.

A.

*) Nw. bedeutet literarische Nachweisungen.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Verbesserungen

In Nasse's Abhandlung über die Bestandtheile der Knochen:

S. 277, Z. 4 statt 9,83 ist zu lesen 9,88.
S. 278, Z. 7 statt *gar* — — *zwar*.
S. 279, Z. 5 v. u. ist zu lesen: in 0,59 p.C. nur 0,066 Kochsalz.













